

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

*Seduta del 21 gennaio 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

---

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Botanica. — *Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle Palme.* Nota preventiva del Socio A. BORZI e del dott. G. CATALANO.

Che lo stipite delle Palme sia suscettivo di crescere in ispessore è stato accertato fin dalla prima metà del secolo scorso dal Mohl mediante misure dirette; ma egli non ci dà alcuna notizia certa sul modo come l'ispessimento si verifichi.

Al De Bary per il primo si deve la spiegazione dell'aumento diametrale degli stipiti delle Palme, ammettendo un semplice aumento di volume dei singoli costituenti istologici primari e degli spazi intercellulari; spiegazione giunta fino a noi pressochè immutata e confermata nei lavori dell'Eichler, dello Strassburger, del Petersen, del Potonié, del Möller, del Kraus, del Barsikow.

Recentemente lo Zodda ha messo in rilievo la parte che ha in certe Palme nel processo d'ispessimento diametrale la segmentazione in massa del parenchima fondamentale; e lo Strassburger quella della formazione delle radici avventizie nelle specie di *Washingtonia* con la presenza dei relativi focolari neoformativi; ed infine anche il Baccarini ha lumeggiato molto la questione, meglio acclarando e particolareggiando i fatti.

Una grave lacuna rimane tuttavia aperta, mancando, allo stato attuale delle nostre conoscenze, una prova diretta, epperò sicura, circa il comporta-

mento degli stipiti nelle loro varie fasi di sviluppo, relativamente alle loro dimensioni diametrali; ed un'altra lacuna esiste inoltre nel fatto che tutt'ora manca una analisi lucida del meccanismo onde agiscono le vere cause dell'accrescimento.

Già uno di noi (Borzi) aveva fin dal 1894 pensato di colmare tali lacune, istituendo a tal uopo una serie di misure della circonferenza di due esemplari di *Washingtonia filifera*, crescenti nel Giardino botanico di Palermo, a differenti altezze, anno per anno, alla stessa epoca.

Cosicchè oggidi, dopo circa 19 anni, siamo in possesso di una serie preziosa di dati, che saranno riferiti nel lavoro *in extenso*, ma che ci permettono di comunicarne fin d'ora i risultati di non lieve importanza, perchè, oltre a risolvere in modo definitivo l'antica questione dell'accrescimento diametrale del fusto delle Palme, sono ricchi di conseguenze sulla morfologia generale del corpo di queste piante.

Le presenti ricerche sono state rivolte su due tipi di stipiti, dei quali l'uno, di cui ci porge esempio appunto la *Washingtonia filifera*, comprende gli ordinarii stipiti eretti e cilindrici che abbiamo chiamato, avuto riguardo al loro modo di accrescimento eguale in tutte le direzioni rispetto all'asse longitudinale, col nome di *stipiti ad accrescimento eguale simmetrico*. Accanto ad essi però vi è un altro tipo che comprende i pochi singolari casi di stipiti in forma di rizomi, ma crescenti fuori del suolo in direzione più o meno obliqua e dotati di un accrescimento unilaterale, i quali perciò abbiamo designato coll'espressione di *stipiti ad accrescimento unilaterale, asimmetrico*.

## I. Stipiti ad accrescimento eguale simmetrico.

In una sezione trasversale dello stipite di una Palma adulta, ad es. di *Washingtonia filifera*, troviamo un numero di elementi istologici (cellule del parenchima fondamentale ed elementi vascolari) di gran lunga superiore a quello che si trova in una sezione corrispondente dello stipite giovane. Questo fatto basta da solo a dimostrare come sia per lo meno insufficiente la causa dell'aumento di volume dei singoli elementi istologici e degli spazi intercellulari invocata da quasi tutti gli autori a spiegare il fenomeno dell'incremento diametrale. Infatti, se questa causa valesse da sola, dovremmo trovare nella sezione trasversale di uno stipite adulto delle cellule gigantesche, in proporzione alla dimensione diametrale della corrispondente sezione di uno stipite giovane, cosa che qualunque elementare osservazione destituisce di ogni realtà. E poichè le Palme non hanno meristemi capaci di attività neoformativa alla maniera del cambio delle Dicotiledoni, resta a spiegarsi da dove provengano e come si aggiungano ai preesistenti i nuovi costituenti istologici.



Come ha osservato il Baccarini, l'intero meccanismo dell'accrescimento diametrico degli stipiti dipende anzitutto dalla particolare « orientazione » che vengono a prendere i tessuti generati dal cono di vegetazione rispetto all'asse longitudinale e da un successivo processo di spostamento verso il basso dei tessuti già formati.

Per i tratti inferiori degli stipiti ha pure qualche importanza nell'accrescimento la formazione delle radici avventizie, come vuole lo Strassburger.

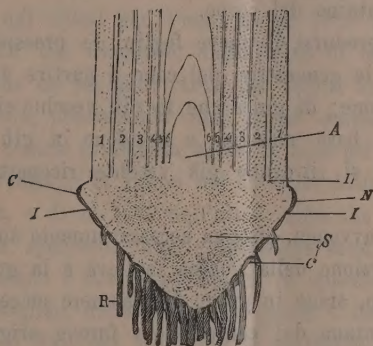


FIG. 1. — Spaccato longitudinale semischematico di una *Washingtonia filifera* di 4-5 anni d'età. (Tipo ad accrescimento eguale simmetrico). — *S*, stipite precedentemente formato; *N*, nuove porzioni di stipite derivanti dalle basi fogliari (corteccia degli Autori); la linea di separazione tra le antiche formazioni e le nuove corrisponde al periciclo dello Strassburger o « zona limite » dello Zodda. *I*, internodi; *C*, cicatrici fogliari vecchie; *R*, radici; *A*, cono di vegetazione; 1, 2, 3, 4, ... foglie attive.

Volendo ora analizzare in particolare la maniera onde agiscono le suddette cause, converrà rivolgere la nostra attenzione ai gruppi di tessuti che vengono mano mano prodotti dal cono di vegetazione, poichè a quest'ultimo risale sempre l'origine prima di ogni fattore dell'accrescimento.

Esaminiamo perciò lo stipite di una giovane Palma, ad es. di una *Washingtonia filifera*, di 5 o 6 anni di età. Liberatolo da tutte le foglie fin nella loro inserzione, esso presenta la forma grossolana di due coni uniti per la base, la quale corrisponde al diametro massimo dello stipite; quello inferiore, in posizione capovolta, si approfonda nel suolo ed è coperto dalle radici, tanto più giovani quanto più vicine all'orlo della base massima; mentre quello superiore, in posizione normale, sporge fuori del suolo, portando le foglie sulla sua superficie (ved. fig. 1).

Però, mentre il cono inferiore è regolarmente sviluppato nel senso dell'altezza, quello superiore è invece assai schiacciato, non avendo che una altezza limitatissima in confronto al diametro della base comune col primo.

Codesto rapidissimo sviluppo del diametro trasversale a qualche millimetro sotto il breve cono di vegetazione, dipende dalla già accennata particolare orientazione dei tessuti generati dall'apice, orientazione, cioè, lungo una direzione assai obliqua rispetto all'asse verticale, che è quella appunto delle generatrici del cono superiore.

Come è noto, i tessuti originati all'apice consistono negli abbozzi fogliari, i quali trovano la loro inserzione in una superficie, che, piccola dapprima, si estende in seguito in una vasta area circolare che giunge ad abbracciare l'intero contorno del corpo.

Col successivo prodursi di nuove foglie, le preesistenti vengono spinte gradatamente lungo le generatrici del cono a partire dal centro comune che è l'apice di vegetazione; di guisa che le più vecchie cicatrici fogliari oltrepassano l'orlo della base massima e scendono in giù lungo i fianchi del cono inferiore, dove si ritrovano già vecchie, ricoperte dalle più giovani radici.

Ma perchè ciò avvenga, bisogna necessariamente ammettere che i tessuti sottostanti alla inserzione della guaina fogliare e la guaina fogliare stessa, fino a un certo punto, siano in grado di assumere successivamente una posizione via via più lontana dal centro, dove furono originariamente prodotti, il che non può avverarsi se non in seguito ad una attività dei tessuti delle basi fogliari stesse, persistente oltre il cono di vegetazione e il cui risultato sia la costruzione di materiali, cioè di plessi di tessuti, necessari a tenere occupata una zona circolare più vasta.

È facile quindi capire come avvenga l'accrescimento diametrico dello stipite. Arrivando successivamente sempre nuovi tessuti appartenenti alle basi fogliari via via più recenti all'orlo periferico della base massima dei due coni sovrapposti, si ha una progressiva aggiunta di plessi istologici, che poichè si verifica omogeneamente in ogni direzione laterale, ha per risultato la dilatazione dello stipite nella direzione concentrica.

Evidentemente dunque dipende dal numero e dalla grandezza delle foglie attive presenti in un dato momento della vita della pianta il valore assoluto del diametro in quello stesso momento; tal numero e tal grandezza essendo, come è noto, limitati, nella prima età della pianta si ha, in questa stessa età, un valore assoluto del diametro corrispondentemente piccolo. Aumentando mano mano con l'età il numero e le dimensioni delle foglie attive, aumenta pure in proporzione il valore del diametro.

Ma questo aumento non è indefinito. È noto a tutti che il numero delle foglie che costituiscono il ciuffo terminale di una Palma adulta in condizioni normali di vegetazione si mantiene pressochè costante fino alla fine della sua vita. Seguendo il principio su esposto, questo fatto dimostrerebbe che il diametro del fusto della Palma, a partire da una certa età, si debba mantenere costante, e lo stipite cioè debba avere una forma cilindrica.



Ora uno dei risultati più notevoli dei dati raccolti sul diametro delle specie di *Washingtonia*, cui abbiamo accennato nella introduzione, è senza dubbio quello che ci permette di confermare con la prova diretta il suddetto principio e di stabilire ciò che può chiamarsi la *dimensione diametrale specifica*, ossia la dimensione diametrale definitiva dello stipite, il cui valore oscilla, secondo le condizioni di paese e di cultura, intorno ad una media costante.

Infatti, le misure istituite sui nostri due esemplari, di *Vashingtonia filifera*, hanno dato dal 1906 per l'uno, e dal 1907 per l'altro fino ad oggi <sup>(1)</sup>, valori costanti del diametro, dall'altezza di m. 2,50 dal suolo in su; il che significa che da sei anni circa, gli stipiti si sono arrestati nel loro sviluppo diametrale, presentando una forma esattamente cilindrica da quell'altezza in su e conica solamente verso la base per effetto della formazione delle radici avventizie. Il valore del diametro della porzione cilindrica è di m. 0,76 nell'uno, e di m. 0,77 nell'altro; cifre che forse rappresentano dei massimi di valore specifico, date le eccellenti condizioni di sviluppo e di cultura di cui godono i nostri esemplari in questo Giardino botanico. Lo esame di altri esemplari della medesima specie e della stessa età coltivati in varî giardini di Palermo, conferma la esattezza di tale cifra.

L'osservazione di tanti anni poi, intorno alle vicende della crescita dello stipite di parecchi esemplari di altre specie di Palme, coltivati all'aperto sotto il clima di Palermo, ci permette di stabilire la *dimensione diametrale* delle dette specie nelle seguenti cifre, che rappresentano le medie di numerose accurate misure:

<i>Archontophoenix Cunninghamii</i> Wendl. . . . .	Diametro cm. 20
<i>Chamaedorea elatior</i> Mart. . . . .	" " 2
<i>Chamaerops humilis</i> L. . . . .	" " 19
<i>Cocos flexuosa</i> Mart. . . . .	" " 32
" <i>Romanzoffiana</i> Cham. . . . .	" " 25
<i>Livistona australis</i> Mart. . . . .	" " 35
<i>Phoenix dactylifera</i> L. f. . . . .	" " 50
" <i>canariensis</i> Hort. . . . .	" " 71
" <i>reclinata</i> Jacq. . . . .	" " 20
<i>Sabal princeps</i> Hort. . . . .	" " 41
" <i>Blackburniana</i> Claz. . . . .	" " 30
" <i>Palmetto</i> Lood. . . . .	" " 33

(1) Si tratta di due esemplari quasi eguali e piantati alla stessa epoca (1876).

## II. Stipiti ed accrescimento unilaterale asimmetrico.

Come si è detto, dei due tipi nei quali, avute riguardo al modo di accrescimento dello stipite, abbiamo diviso le Palme, il secondo comprende quelle poche specie nelle quali la massa caulinare prende l'apparenza di un rizoma sporgente dal suolo in direzione più o meno obliqua. Questa forma, descritta per la prima volta dal Martius per la *Sabal mexicana*, corrisponde ad una varietà di uno dei cinque tipi descritti dal Mohl, sotto il nome di « Palme acauli », nella quale varietà la sporgenza del rizoma viene vagamente attribuita alla spinta delle radici che da esso ne dipartono. Sfortunatamente, non avendo avuto l'Autore alcun esemplare delle Palme in questione non si hanno da lui ulteriori delucidazioni sulla morfologia di queste singolari piante.

Al Karsten si debbono veramente dei ragguagli di qualche importanza sull'argomento, giacchè egli in due lavori successivi descrive siffatte forme di stipiti nella *Klopstockia cerifera*, nella *Sabal minor* (*S. Adansonii*) e nei generi *Dyplotemium*, *Trithrinax* ed *Acroconium*, e rappresenta uno stadio giovanile dello stipite a forma eretta e cilindrica, il quale è suscettivo di persistere lungamente in modo che la medesima specie assume due differenti fisionomie e può ricevere due nomi diversi secondo che venga considerata nell'uno o nell'altro stadio. Lo stesso troviamo indicato nelle « Pflanzenfamilien » dell'Engler e Prantl, dove accanto alla forma adulta normale di un *Ceratoxylon* è rappresentata la forma giovanile a rizoma della stessa specie.

Limitandoci per ora al caso della *Sabal Adansonii* Gurn. che è certo uno degli esempli più tipici, vediamo come se ne costituisce lo stipite.

Il rizoma sporgente ha la forma di un semicono, leggermente incavato a doccia nella faccia interna. Tutta la superficie è coperta dalle aree d'inserzione delle antiche foglie, e poichè si tratta di foglie ampiamente guainanti, tali aree d'inserzione o cicatrici fogliari sono dei semianelli che si completano sul lato interno. Nel loro spessore si vedono decorrere i fasci, in direzione che va dall'alto, dove trovano innesto nei fasci radicali, verso il basso. Con questi anelli alternano tratti di rizomi nudi, dai quali partono, in numero di tre o più gli assi radicali quasi allo stesso livello. Cosicchè l'intero organo pare formato da tanti articoli via via più grandi procedendo verso il basso, data la forma conica dell'organo, e le relative superfici di inserzione fogliare appartengono alle foglie via via più recenti. L'estremità inferiore, ingrossata e arrotondata, cioè la base del semicono, è involta dalle guaine di queste ultime foglie, le quali, girandola, guadagnano le ultime superfici d'inserzione. Le più esterne sono però stracciate e disseccate.



L'intero rizoma fa, rispetto al resto della pianta che si solleva verticalmente da terra, un angolo che varia, secondo i soggetti, da un massimo di 45° ad un minimo di pochi gradi, giungendo perfino al quasi perfetto parallellismo con la parte aerea. (V. fig. 2).

È facile comprendere a questo punto che noi avremmo ricostituito la forma solita degli stipiti cilindrici ed eretti ove immaginassimo di piegare il rizoma facendolo girare attorno alla estremità ingrossata ed arrotondata che sta sotto terra fino a portarlo sul prolungamento inferiore dell'asse della

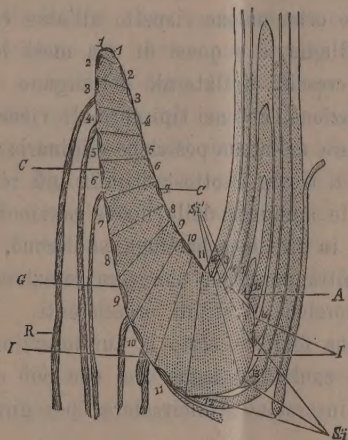


FIG. 2. — Spaccato longitudinale semischematico di una *Sabal Adansonii*, di 4-5 anni d'età. (Tipo ad accrescimento unilaterale, asimetrico). I numeri progressivi indicano le porzioni di stipite via via più recenti; i numeri 12, 13, 14, ... indicano le foglie attive. Lo sviluppo degli internodii (*I*) è stato, per ciascuna foglia, massimo sotto la superficie d'inserzione (*S. i.*) di destra, minimo sotto quella (*S. i'*) di sinistra. Le altre lettere come nella fig. 1.

parte aerea. Infatti le radici verrebbero a trovarsi nella posizione normale ed i fasci decorrerebbero normalmente dal basso verso l'alto, e l'estremità ingrossata ed arrotondata corrisponderebbe alla massima dimensione diametrale (base dei due coni sovrapposti) che abbiamo descritta nel tipo della *Washingtonia filifera*.

Ma non è altrettanto facile stabilire le cause che hanno determinato siffatto piegamento dello stipite per un angolo di quasi 180°, fenomeno che sembrerebbe quasi un'anomalia se la sua generalità e relativa diffusione non stessero a provarci il contrario.

Le nostre ricerche in proposito hanno dato una spiegazione del fenomeno fondata sulla considerazione degli ordinari processi di accrescimento che già abbiamo esposto nella prima parte del presente lavoro.

Abbiamo stabilito infatti come la persistente attività dei tessuti sottostanti alla superficie d'inserzione delle bozze fogliari sia la causa ultima della produzione di porzioni di stipiti via via più estese; però procedendo codesta attività omogeneamente in ogni punto si aveva la costituzione di un corpo assile cilindrico, regolare, dalla cui superficie venivano ad emergere le foglie, disposte secondo l'ordine fillostassico proprio della specie.

Ora nella *Sabal Adansonii* l'attività del tessuto sottostante alla superficie d'inserzione fogliare non interessa tutta quanta la zona d'inserzione stessa, ma è quasi nulla in metà di questa zona, cioè sotto una semicircoferenza, che ha costante orientazione rispetto all'asse verticale.

Ne deriva l'annullamento o quasi di una metà longitudinale di stipite o in altri termini la crescita unilaterale dell'organo.

Il cono di vegetazione, che nei tipi normali viene spinto sempre più in alto, qui rimane sempre nella sua posizione originaria; le più antiche inserzioni fogliari, invece di trovarsi sottostanti alle più recenti, si trovano sopra a queste; ciò perchè le aggiunte delle nuove porzioni di stipiti, pur verificandosi, come sempre, in direzione basifuga, subiscono, per effetto della mancata formazione dell'altra porzione, una vera rotazione di circa 180°, spingendo così in su le porzioni di stipiti preesistenti.

La metà di guaina fogliare, sotto la cui inserzione avviene appunto la produzione del plesso caulinare segue fin che può codesta rotazione della rispettiva superficie d'inserzione semicircolare; poi, girato l'angolo, si straccia e cade via sfogliandosi.

Senza spendere altre parole in descrizioni, rimandiamo il lettore alla ispezione della figura schematica, che meglio acclarerà i fatti.

Venendo ora alla sintesi del nostro lavoro, ci preme essenzialmente di far rilevare il fatto, già dimostrato, che la produzione dello stipite dipende dall'attività dei tessuti sottostanti alle basi fogliari, il che ci dà ragione di seguire il concetto Delpiniano, considerando tali tessuti come di natura *fillo-podiale*.

Ed infatti, da quanto si è detto sin qui e meglio ancora dall'esame delle nostre figure semischematiche, risulta che le nuove porzioni di stipiti, che, aggiungendosi alle preesistenti determinano l'accrescimento del fusto di queste piante, si identificano con i plessi di tessuti sottostanti alle basi fogliari, e che quindi nulla giustifica il comune concetto del fusto quale entità morfologica distinta, sia per la continuità istologica, che v'è tra foglie ed internodi e sia per quanto le osservazioni organogenetiche dimostrano, come sarà meglio esposto nel lavoro *in extenso*. Appena compiutamente abbozzata la lamina fogliare e il picciolo, l'attività di queste basi continua ancora per qualche tempo verso il basso per una durata ed estensione longitudinale e per una larghezza che variano secondo le specie. Da ciò dipende la svariata fisionomia esteriore che prende lo stipite delle Palme. Ad una attività limi-





L'esempio che fornisce la prova dell'affermazione precedente mi è porto dalla nota varietà  $V_6$  del 6° ordine di  $S_5$ , intersezione di due varietà degli ordini 2, 3.

Già il sig. Fano <sup>(1)</sup>, mediante un'analisi profonda, ha provato che questa varietà (immagine del complesso cubico di rette) è in generale *non razionale*. Io dimostro qui che essa può essere rappresentata sopra una involuzione dello spazio  $S_3$ .

2. Consideriamo la varietà  $V_6$ , a 3 dimensioni, dello spazio  $S_5$ , intersezione di una quadrica  $Q$  e di una varietà cubica. Ci sono sopra  $V_6$  due sistemi  $\infty^3$  di linee piane, cubiche,  $C$ , sezioni dei piani appartenenti a  $Q$ , i quali formano appunto due sistemi  $\Sigma, \Sigma'$ .

Consideriamo le  $C$  segate dei piani di  $\Sigma$ . Le  $C$  di questo sistema passanti per un punto  $A$  di  $V_6$  costituiscono una serie razionale, che viene razionalmente rappresentata sopra una retta, senza aggiunta di irrazionalità dipendenti dal punto  $A$ , come si vede mercè la rappresentazione kleiniana di  $V_6$  nello spazio rigato, dove ai piani di  $\Sigma$  corrispondono i punti di questo spazio.

Ora sopra ogni  $C$  per  $A$  si può determinare razionalmente *un* punto, cioè il tangenziale di  $A$ ; al variare di  $C$  questo punto descrive una curva razionale,  $K$ , passante per  $A$  con una certa molteplicità, che si trova facilmente essere 4. Ripetiamo la costruzione a partire da un punto  $A$  variabile su  $V$ , e avremo infinite curve razionali  $K$  generanti una superficie razionale  $F$ . Ripetiamo ancora la costruzione facendo variare  $A$  su  $F$ , ed otterremo  $\infty^2$  curve razionali  $K$  che invaderanno tutta la varietà  $V_6$ . Queste  $K$  si possono riferire birazionalmente alle rette di una stella data in  $S_3$ . Per tal modo ad ogni punto di  $S_3$  corrisponderà *un* punto di  $V_6$ , ma viceversa ad un punto di  $V_6$ , corrisponderanno *più* punti di  $S_3$ , e i gruppi di punti analoghi (al variare del punto corrispondente su  $V_6$ ) genereranno in  $S_3$  una involuzione.

Dunque la varietà  $V_6$  si può rappresentare sopra una involuzione di  $S_3$ , la quale risulta non razionale. c. d. d.

3. Come è stato notato dal sig. Noether (e successivamente da me) la *varietà cubica generale*  $V_3$  di  $S_4$  si può rappresentare sopra una involuzione di coppie di punti in  $S_3$ . Il teorema sopra stabilito rende assai probabile che la  $V_3$  *non sia razionale*. A questa convinzione io sono giunto da qualche anno per mezzo di un procedimento che aspetta ancora di essere rigorosamente dimostrato, e che si basa sulle considerazioni seguenti:

1) Se la  $V_3$  è razionale esiste una sua rappresentazione su  $S_3$  che non degenera quando la  $V_3$  acquista un punto doppio.

<sup>(1)</sup> *Sopra alcune varietà algebriche a tre dimensioni aventi tutti i generi nulli.*  
Atti Accad. di Torino, 1908.



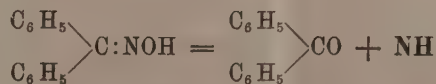
2) In tale ipotesi il sistema delle superficie cubiche di  $S_3$  passanti per una sestica di genere 4, si può considerare come limite di un sistema lineare d'ordine  $n > 3$ , rappresentativo della  $V_3$  generale, e quindi esiste una superficie (riducibile o irriducibile) d'ordine  $n - 3$ , che sommata alle cubiche suddette, dà luogo a superficie (connesse) di genere 0. Il che è impossibile.

Chimica. — *Interessante decomposizione di alcune ossime.*  
Nota del Socio A. ANGELI.

Recentemente, nell'eseguire una determinazione di azoto sopra l'ossima del benzofenone, già nota da lungo tempo e che preparammo allo scopo di identificare questo chetone, ho osservato che quando il calore si avvicina a quella parte del tubo dove l'ossido di rame è mescolato alla sostanza, questa d'un tratto si decompone con improvviso sviluppo gassoso. In sulle prime ho creduto che la determinazione fosse andata perduta, ma invece i numeri trovati corrisposero esattamente a quelli richiesti dalla teoria.

Ho voluto perciò esaminare come si comportasse la sostanza da sola, al riscaldamento, ed ho potuto accertare che anche in tubo da saggio, verso la temperatura di  $180^\circ$ , essa si decompone nello stesso modo.

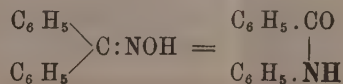
Il gas che si sviluppa è azoto; nello stesso tempo si forma ammoniacca e rimane indietro benzofenone puro. Senza dubbio la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:



ed il residuo NH si scinderà successivamente in azoto ed ammoniacca:

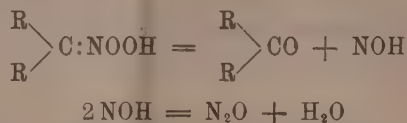


Si comprende subito che la trasposizione di Beckmann delle ossime è in stretto rapporto con la nuova trasformazione:



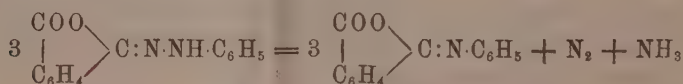
La sola differenza risiede nel fatto che il residuo NH invece di staccarsi dalla molecola, va a porsi fra il carbonile ed un residuo benzolico; in tutti e due però ricompare il carbonile primitivo.

È da notarsi che la nuova trasformazione presenta pure una certa analogia con la decomposizione che subiscono spontaneamente alcuni acidi nitronici e che venne scoperta da Nef:



e come si sa anche gli acidi nitronici possono, a loro volta, venire isomerizzati ad acidi idrossammici, senza dubbio in seguito ad una reazione perfettamente simile a quella che si compie nella trasposizione di Beckmann.

Accennerò infine che ultimamente F. D. Chattaway, Ch. L. Cumming e B. H. Wilsdon <sup>(1)</sup> hanno descritta una decomposizione della ftalilidrazide, che si compie del pari per mezzo del calore:



e che, senza dubbio, è da intendersi nello stesso modo di quella presentata dalla benzofenonossima.

Ciò stabilisce una nuova rassomiglianza di comportamento fra derivati dell'idrossilammina e dell'idrazina.

Sopra altre scissioni analoghe riferirò in altra Comunicazione.

**Cristallografia.** — *La legge di Haüy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Non è raro che la legge di Haüy dei cristalli è data sotto l'espressione di legge degli indici razionali, senza calcolare che una tale espressione non ha senso, se essa non è connessa col grado di probabilità delle faccie. Il Panebianco <sup>(2)</sup> ben a ragione rileva che la legge di Haüy ha assunto una trasformazione così fallace, persino in libri di cristallografia ottimi per varî aspetti; e come esempio egli riporta opportunamente il caso che le faccie di un dodecaedro pentagonale regolare possono assumere indici razionali, quando l'errore piccolissimo degli angoli cada nel limite degli errori di osservazione. Innumerevoli di simili esempi potrebbero essere riferiti.

<sup>(1)</sup> Chemiker Zeitung (1911), pag. 864 (dai Rendiconti della Chemical Society).

<sup>(2)</sup> R. Panebianco, *L'isogonismo*. Rivista di mineralogia e cristallografia italiana, vol. XI, 1, 2, 1911.



Recentemente la legge di Haüy ha assunto una precisa espressione nella legge delle complicazioni <sup>(1)</sup>, le quali sono tanto più probabili, quanto più esse sono semplici.

Del resto la legge dei numeri piccoli, in cui la legge di Haüy viene così tradotta, non è solo una legge cristallografica, ma è legge generale che si ripete in una grande serie di fenomeni naturali, come la legge dei numeri grandi di Poisson, tanto nella fisica quanto nella chimica. Questa legge di Poisson si osserva infatti nelle faccie vicinali dei cristalli, le quali hanno indici grandi ed appariscono con frequenza in tutti i cristalli con sviluppo notevole.

Benchè la legge di Haüy sia una legge sperimentale, tuttavia essa non può essere dimostrata direttamente con l'esperienza. Con la teoria della struttura omogenea Bravais, e già prima di lui Haüy, svilupparono le condizioni, a cui le faccie fondamentali devono soddisfare, e così ancora diedero il primo impulso alla legge delle complicazioni, che però ha preso recentemente una forma diversa.

Non pochi cristallografi si infatuaron nella teoria della struttura, come mezzo per rendersi ragione della figura dei cristalli, e credettero come credono ancora che con ciò sia tutto risolto <sup>(2)</sup>. Fra questi va annoverato anche il Becke <sup>(3)</sup>, il quale anzi trova che la teoria della struttura è lo spediente didattico eccellente per dimostrare ciò che con la teoria della struttura non è dimostrabile; senza nemmeno badare che con la teoria della struttura non si spiega altro che lo stato omogeneo e anisotropo della sostanza cristallizzata. Essi trascurano un fattore importantissimo, che si risolve nella tensione superficiale, come ben a ragione ha dimostrato O. Lehmann <sup>(4)</sup>, nei suoi numerosi scritti; questa tensione superficiale può avere un'azione energica sulla figura di alcuni cristalli, e senza che la legge di Haüy manchi del suo vigore.

Anzi i sostenitori della teoria della struttura omogenea cristallina trovano manchevoli le argomentazioni del Lehmann, che un cristallo possa avere forma sferica e possedere struttura regolare, quasi ciò manchi ai molti cri-

<sup>(1)</sup> V. Goldschmidt. *Ueber Entwicklung der Kristallformen*. Zeits. f. Krystall. 1897, I Theil., XXVIII Bd. 1; II Thl. XXVIII Bd. 414; E. v. Fedorow. *Beiträge zur Zonalen Krystallogr.* Zeitsch. f. Krystall., 1902, XXXV, 25; H. Baumhauer, *Ueber den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallformen*, Freiburg, 1901; Id., *Geometrische Kristallographie*. Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, 1, 1911.

<sup>(2)</sup> C. Viola, *Ueber das Grundgesetz der Kristalle*. Centralblatt für Miner. Geol. etc.. Stuttgart, 1905, 225.

<sup>(3)</sup> Fr. Becke, *Tschermak's Min. u. petrogr. Mitt.*, Wien, 1904, 23. 462; Ar. Schwanke, Centralblatt für Min. geol. etc., Stuttgart, 1905, 559.

<sup>(4)</sup> Fra le numerose pubblicazioni di O. Lehmann vedi: *Die Gestaltungskraft fließender Kristalle*. Physikalische Zeitschr., annata 7<sup>a</sup>, n. 21, pp. 722 e 789.

stalli plastici, quali il gesso, il nitrato di ammonio, il ioduro d'argento, il talco, la calcite ecc., che ci appariscono spesso in bellissime figure con faccie ricurve e con omogeneità perfetta, che i fenomeni ottici rivelano.

Io entro così nel problema prefissomi, se e come la legge di Hany è applicabile a tutti i cristalli indistintamente, solidi, fluenti e liquidi <sup>(1)</sup>.

Come per un liquido, si deve ammettere anche per un solido in contatto con un mezzo liquido, che le molecole vicine alla superficie di contatto, la cui sfera d'azione è tagliata da questa  $ll$ , fig. 1, in due parti  $C_1$  e  $C_2$ , sono sottoposte a una forza normale proveniente dall'attrazione delle molecole del solido, situate nella callotta  $C'_1$  della sfera, e da quella delle molecole del liquido, situate nella callotta eguale ed opposta  $C_1$ , della sfera di azione. La risultante di queste due attrazioni può essere rivolta, ora verso l'interno del solido, ora verso l'esterno, ora essere nulla; nel primo caso avvenendo crescita del solido, nel secondo decrescenza, e nel terzo caso equilibrio fra solido e liquido.

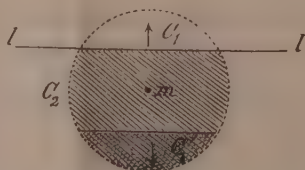


FIG. 1.

L'accrescimento del cristallo a spese del liquido in una direzione, la quale è normale alla superficie, sarà naturalmente funzione di detta risultante normale, e come prima approssimazione si può anzi supporre che l'incremento in una unità di tempo sia proporzionale alla forza <sup>(2)</sup>.

Ma oltre la forza normale che attira le molecole della superficie, e che può essere positiva, negativa e nulla, esiste una forza tangenziale, la tensione superficiale, la quale tende a tenere unita la superficie stessa. Questa ultima non è mai nulla, finchè esiste contatto discontinuo fra due fasi, solido e liquido, solido e gas, liquido e liquido, liquido e gas. La tensione superficiale, che si misura, come è noto, per unità lineare, cade nel piano tangente della superficie, e porta perciò su una superficie piana mai fenomeno di inflessione, ma sempre accorciamento o dilatazione.

<sup>(1)</sup> Fra solido e liquido Lehmann fa una stridente differenza. In quello vi è sempre una resistenza interna tangenziale, in questo essa è nulla. I cristalli fluenti sono molli, aventi una grande plasticità, e quindi una piccolissima resistenza interna tangenziale; essi appartengono dunque alla classe dei cristalli solidi.

<sup>(2)</sup> C. Viola, op. cit.



Se la superficie di contatto fra due stati eterogenei è curva o piegata, la tensione superficiale genera una pressione, che diremo *pressione esterna*, la quale può avere per effetto una deformazione della superficie stessa o vincere forze esterne o di massa, a cui il corpo è sottoposto.

Così p. e. quando i liquidi acquistano una superficie curva come conseguenza dell'adesione alle pareti di un vaso, in cui essi sono contenuti, la pressione esterna tiene equilibrio al peso di una colonna di liquido, come nei tubi capillari; e il liquido in tal caso si alza, quando la sua superficie è concava verso l'esterno, o si abbassa nel caso opposto.

Il fenomeno della deformazione per effetto della pressione esterna avviene nei solidi come nei liquidi, solamente che la pressione esterna non è sempre in grado di vincere la resistenza interna del solido.

Per vedere come la pressione esterna possa esercitare azione deformatrice nei cristalli, consideriamo i cristalli limitati da superficie perfettamente piane, immersi in un mezzo amorfo (liquido). A questo intento sarà necessario tenere conto di due forze, l'attrazione normale alla superficie, la quale è nulla nel caso che il cristallo non si sciogla nè si accresca, e la tensione superficiale, la quale in nessun caso può annullarsi.

Immaginiamo che rispetto alla prima il cristallo si trovi in perfetto equilibrio, come in una soluzione satura o in un liquido di fusione al limite della sua trasformazione, e incominciamo con la tensione superficiale, rispetto alla quale esaminiamo il possibile stato di equilibrio.

La tensione superficiale, che cade nei piani limitanti il cristallo ed è la stessa in tutti i punti per unità lineare, non può produrre, come si è detto, altro effetto che di dilatare o comprimere la superficie, quando questa vi si possa prestare; per lo più essa comprime la superficie. All'incontro la tensione superficiale applicata ai punti di spigoli o ai vertici del cristallo nella direzione delle faccie, deve dar luogo a una pressione esterna.

Per presentare la questione da un punto di vista molto semplice, e possibilmente chiaro, consideriamo una zona del cristallo con due sole coppie di faccie parallele. Immaginiamo che questa zona sia normale al piano del disegno, in guisa che le coppie di faccie ci appariscano quali coppie di rette  $a$ ,  $\bar{a}$ ,  $b$ ,  $\bar{b}$ , fig. 2, e gli spigoli relativi, quali punti  $o$ ,  $o'$ ,  $o''$ ,  $o'''$ . Parlando di queste rette e rispettivamente di questi punti intenderemo di estendere il ragionamento alle faccie e rispettivamente agli spigoli, che essi rappresentano.

Sopra  $a$ ,  $\bar{a}$ ,  $b$ ,  $\bar{b}$  agiscono tensioni superficiali, la cui grandezza vogliamo indicare con  $T$ , fig. 2. Consideriamo a parte il punto  $o$ ; possiamo applicare in esso due tensioni del valore  $T$ , le cui direzioni cadono in  $a$  e  $b$ . La loro risultante di grandezza  $T_0$  è la pressione esterna, che tende a spingere lo spigolo  $o$  verso l'interno del cristallo. Altrettanto si avrà nei punti  $o'$ ,  $o''$  e  $o'''$ , che rappresentano spigoli normali al piano del disegno.

La pressione esterna  $T_o$  applicata in  $o$  troverà la sua opposta eguale interna nel caso di equilibrio e allora il cristallo, crescendo, rimarrà limitato dalle coppie  $a, \bar{a}, b, \bar{b}$  nella zona in esame. Ma se la resistenza interna sarà minore della pressione esterna  $T_o$ , questa produrrà una deformazione del cristallo, presumibilmente solo nelle vicinanze del punto  $o$ . Nel supposto che il cristallo rimanga una sostanza omogenea, la deformazione consisterà in uno scorrimento o scivolamento delle particelle cristalline lungo una faccia, che dovrà formarsi smussando lo spigolo  $o$ . In altre parole l'esistenza della pressione esterna  $T_o$  maggiore della resistenza interna del cristallo, farà sparire lo spigolo  $o$ , e in luogo delle sole faccie  $a, b$ , si avrà nella stessa zona ancora una faccia che chiameremo con la stessa lettera  $o$ , fig. 2 e 3,

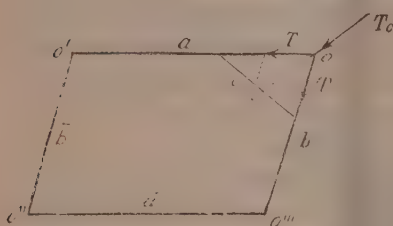


FIG. 2.

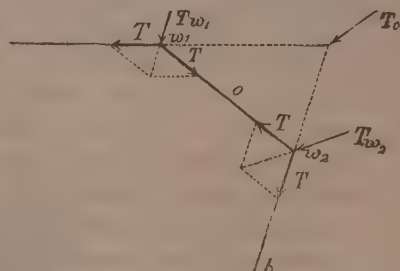


FIG. 3.

e che taglia  $a, b$  secondo due spigoli, i quali nella fig. 3 sono rappresentati dai punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Se la fase cristallo e la fase amorfa, da cui esso è circondato, si trovano in equilibrio, la deformazione del cristallo per effetto della pressione esterna  $T_o$ , non potendo alterare il volume del cristallo, consisterà naturalmente in uno scorrimento delle particelle da  $a$  verso  $b$  o viceversa, in guisa però che in luogo dello spigolo  $o$  subentri una faccia  $o$ , con la formazione della quale cessa la pressione esterna  $T_o$ .

Ora il ragionamento fatto per il punto  $o$  e per la pressione esterna  $T_o$  si può estendere ai punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Infatti in  $\omega_1$ , fig. 3, vi sono due tensioni superficiali  $T$  nelle direzioni di  $a$  e di  $o$ , le quali compongono la pressione esterna  $T\omega_1$  applicata in  $\omega_1$ . Questa pressione esterna può essere minore, eguale o maggiore della resistenza interna alla plasticità; in questo ultimo caso non vi sarà equilibrio, il quale invece potrà essere raggiunto con una deformazione del cristallo in vicinanza di  $\omega_1$ , e con la formazione di una faccia che smussa lo spigolo in  $\omega_1$ . Questa nuova faccia, che possiamo indicare con la stessa lettera  $\omega_1$ , rappresenta una faccia di scorrimento <sup>(1)</sup>,

<sup>(1)</sup> Questa faccia di scorrimento non è naturalmente la stessa come quella che entra nella definizione di Reusch.



determinerà due nuovi spigoli  $v_1$  e  $v_2$ , fig. 4, rispetto ai quali si può ripetere il ragionamento fin qui svolto. Nel punto  $\omega_2$ , fig. 3, vi sarà la pressione esterna  $T\omega_2$ , atta a produrre deformazione, e così via.

Da qui si può concludere che l'esistenza delle pressioni esterne derivanti dalla tensione superficiale, sono generatrici di faccie, quando esse siano capaci di vincere le resistenze interne. Esse sono le sole che nell'equilibrio di un cristallo in una fase amorfa possono essere prese in considerazione.

Mercè loro il cristallo assume poche faccie, quando è poco plastico, e ne assume molte quando è molto plastico, *ceteri paribus* relativamente alla tensione della fase amorfa. Nei cristalli fluenti, ove la plasticità assume un grado elevato e diversamente nelle diverse direzioni, la figura dovrà essere

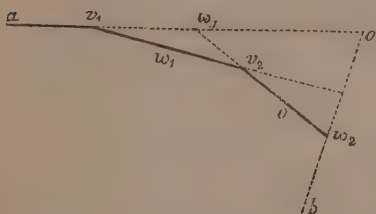


FIG. 4.

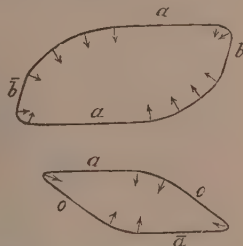


FIG. 5.

ricurva dove la plasticità è maggiore, perchè ogni piccola pressione esterna è sempre capace di vincere la resistenza interna, fig. 5. Nei cristalli liquidi, ogni pressione esterna sia pure piccola vince sempre la resistenza interna che è nulla. La figura dei cristalli liquidi deve perciò essere dovunque ricurva; e poichè in questo caso l'equilibrio di tali cristalli è solo ammissibile, quando le pressioni esterne sono le stesse in tutti i punti della superficie, ne viene che la forma dei cristalli liquidi è una sfera, purchè naturalmente l'influenza della gravità ne sia tolta.

Da questo sviluppo emerge che le pressioni esterne derivanti dalla tensione superficiale tengono equilibrio alle resistenze interne del cristallo, e trasforma questo in guisa che la superficie riesca la minima possibile e condizionata con la plasticità del cristallo senza alcun detrimento della struttura omogenea di questo, poichè le deformazioni avvengono secondo piani.

Esaurito il primo problema relativo alla tensione superficiale, possiamo ora passare al secondo, vale a dire considerare l'attrazione normale, nel caso naturalmente che il cristallo sia in via di accrescimento.

Supponiamo si tratti di una zona p. e. la zona  $[(010), (100)]$ , normale al piano del disegno, come poc'anzi, la quale per semplicità è stata rappresentata dalle rette  $a$  (010),  $\bar{a}$  (0 $\bar{1}$ 0),  $b$  (100) e  $\bar{b}$  ( $\bar{1}$ 00), fig. 6.

L'attrazione normale alla superficie è la sola che è in grado di accrescere o di diminuire il cristallo nel senso di detta forza, mentre la tensione superficiale non fa che distendere le particelle sulla superficie. La forza normale  $Ra$  accresce il cristallo normalmente ad  $a$  e la forza  $Rb$  accresce il cristallo normalmente a  $b$ , e così ogni qualvolta vi è una superficie, normalmente a questa vi è una attrazione, che fa crescere il cristallo proporzionalmente ad essa <sup>(1)</sup>. Di questa forza si può dire che essa varia con la direzione, non altrimenti potrebbe ammettere lo stato omogeneo e anisotropo della sostanza cristallizzata. E concesso che essa varia, vi devono essere direzioni di forza attrattiva minima, come vi devono essere direzioni di forza massima. Vi sono dunque direzioni secondo le quali l'accrescimento del

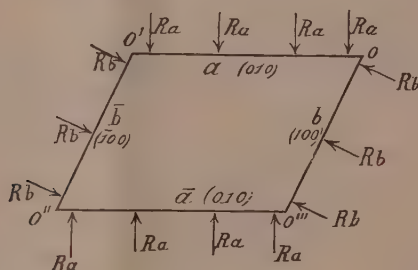


FIG. 6.

cristallo è minimo. Con  $Ra$  e  $Rb$ , fig. 6, abbiamo appunto indicato le direzioni di forza attrattiva minima.

È evidente che un cristallo di qualunque figura incipiente essa sia, per il solo effetto dell'accrescimento dovrà in ultimo essere limitato dalle sole facce  $a$ ,  $\bar{a}$ ,  $b$ ,  $\bar{b}$  che sono rispettivamente normali ad  $Ra$  e  $Rb$ , considerando solo la zona in esame.

Il punto  $o$ , che rappresenta un loro spigolo comune, è cimentato contemporaneamente dalle forze  $Ra$  e  $Rb$  e quindi dalla loro risultante  $Ro$ , fig. 7. La sola faccia che potrà sorgere nella zona in luogo dello spigolo  $o$ , sarà necessariamente normale ad  $Ro$ , sempre che in  $o$  vi si possa formare una faccia, vale a dire se la pressione esterna  $To$  possa in  $o$  vincere la plasticità del cristallo.

Am messo dunque che  $To$  provochi una deformazione, la faccia  $o$ , che verrà a formarsi, taglia su  $a$  e  $b$  parametri  $a_1$  e  $b_1$ , che stanno nel rapporto:

$$a_1 : b_1 = Ra : Rb.$$

<sup>(1)</sup> Vedi anche Grassmann, *Zur physischen Kristallonomie und geometrischen Kombinationslehre*, 1829.









Con la faccia  $\omega_2$  la seconda complicazione nella stessa zona sarà al completo, vale a dire:

$$(010) , (120) , (110) , (210) , (100)$$

e propriamente limitata nel segmento teso fra (010) e (100).

Non possiamo nè dobbiamo discutere se la terza complicazione:

$$(010) , (130) , (120) , (230) , (110) , (320) , (210) , (310) , (100)$$

nello stesso segmento potrà avverarsi. Essa sarà infatti possibile ove le pressioni esterne saranno capaci di vincere la resistenza interna e produrre scorrimento. Nei cristalli poco plastici (fragili) la terza complicazione sarà poco probabile. Nei cristalli molto plastici, molli o fluenti vi potranno esistere complicazioni di grado superiore incomplete o complete. E nei cristalli liquidi le complicazioni saranno senza limite in tutte le zone, essendo dovunque nulla la resistenza allo scorrimento.

In seguito a queste considerazioni, osserviamo che le due forze, le quali agiscono sulla superficie di un cristallo, l'attrazione normale interna e la tensione superficiale, hanno funzione oltremodo diverse, anzi opposte. In virtù dell'attrazione normale il cristallo tende a limitarsi secondo faccie, rispetto alle quali l'accrescimento è minimo; con la tensione superficiale la superficie limite tende a schiacciarsi per formare nuove faccie in numero ed estensione secondo il grado di plasticità del cristallo. Cosicchè con la prima azione il cristallo tende ad assumere una grande superficie, con la seconda una superficie minima condizionata. Durante la formazione del cristallo vi è dunque una continua oscillazione fra questi due estremi, ove i luoghi di accrescimento minimo rimangono naturalmente fissi, come nodi, i quali hanno indici razionali semplicissimi.

Come immagine grossolana, ma chiara, per rappresentare l'andamento nella formazione di faccie in una zona, può servire una corda elastica tesa messa in oscillazione. Quivi si formano varî nodi, per lo più in piccolo numero, a distanze razionali semplici dalle estremità e formanti con queste gruppi armonici. Ma oltre queste oscillazioni semplici nella corda tesa, vi sono infinite piccole e complicate, che tuttavia non alterano i suoni principali.

L'attrazione normale alla superficie del cristallo tende a conservare i detti nodi razionali; mentre la tensione superficiale, che si oppone alla resistenza interna, tende a eliminarli. Da questo antagonismo delle due azioni risulta nella zona un certo numero di faccie, che si raccolgono intorno a nodi, ed hanno tanto maggiore probabilità, quanto più le complicazioni sono semplici.

Messa sotto questa forma la legge di Haüy, essa ha vigore per tutti i cristalli, siano solidi, fluenti o liquidi, poichè in tutti la forza di attrazione ha massimi e minimi, che sono situati in nodi a indici razionali e semplici. La differenza fra i cristalli a stato di aggregazione solido, o fluente, o liquido consiste in questo che fra cristalli solidi e fluenti la legge di Hany è evidente, e può perciò essere accertata con l'esperienza, facendo uso della legge sui numeri grandi; nei cristalli liquidi essa è mascherata dalla tensione superficiale e potrebbe essere resa evidente, sperimentando sulle forze di attrazione superficiale.

Un problema che si connette con questo riguarda le faccie vicinali nei cristalli, la differenza di plasticità nelle diverse direzioni come conseguenza della legge di Haüy nelle singole specie cristalline e i cristalli geminati. Una prossima Nota tratterà appunto di questo secondo problema.

**Meccanica.** — *Sulla legge elementare della gravitazione.*  
Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Nella Nota precedente ho proposto una teoria della gravitazione; secondo questa teoria il potenziale soddisfa all'equazione differenziale (1):

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} = 4\pi \gamma v.$$

Deduciamo da essa la legge elementare per l'attrazione gravitazionale di due punti materiali in moto. Evidentemente questa legge sarà più semplice, di quella, che vale per due cariche elettriche <sup>(1)</sup>, in quanto che non entra esplicitamente la velocità del punto attratto. Ci contenteremo di un'approssimazione, trascurando l'influenza — allora contemplata — esercitata dal potenziale gravitazionale sulla velocità *c* di propagazione della luce e della gravità; questa influenza è tanto minore, quanto lo sono le masse dei due punti.

L'integrazione della (1) si compie nel modo più spedito col metodo del Herglotz <sup>(2)</sup>, interpretandola come equazione di Poisson per un potenziale quattrodimensionale. Siano *x y z u* le coordinate del punto attraente *P* ed *x<sub>0</sub> y<sub>0</sub> z<sub>0</sub> u<sub>0</sub>* le coordinate del punto attratto *P<sub>0</sub>*, e sia

$$(2) \quad R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 + (u - u_0)^2}$$

<sup>(1)</sup> K. Schwarzschild, Göttinger Nachrichten, 1903, pag. 132; M. Abraham, *Theorie der Elektrizität* II, sec. ed., pag. 97.

<sup>(2)</sup> G. Herglotz, Göttinger Nachrichten, 1904.

la loro distanza nello spazio quattordimensionale. Allora dalla (1) si ottiene il potenziale:

$$(3) \quad \Phi = -\frac{\gamma}{\pi} \iiint \frac{v \, dx \, dy \, dz \, du}{R^2}.$$

Passando al limite di una massa puntiforme  $m$ , porremo

$$\lim \left\{ du \cdot \iiint v \, dx \, dy \, dz \right\} = i c \, d\tau \cdot m \quad (\tau \text{ tempo proprio di } P);$$

allora il potenziale diventa

$$(4) \quad \Phi = -\frac{i c m \gamma}{\pi} \int \frac{d\tau}{R^2}.$$

Questo integrale si può calcolare <sup>(1)</sup> col metodo dei residui del Cauchy. Il residuo si riferisce a

$$R = 0, \quad \text{cioè} \quad u - u_0 = -i r, \quad t_0 - t = \frac{r}{c},$$

dove  $r$  è la distanza (tredimensionale) tra la posizione del punto potenziente  $P$  nell'istante  $t$  e la posizione del punto potenziato  $P_0$  nell'istante  $t_0 = t + \frac{r}{c}$ . Essendo, nella vicinanza di questo punto <sup>(1)</sup>

$$R^2 = 2\tau c S,$$

dove  $S$  è l'invariante

$$(5) \quad S = \frac{1}{c} \{ (x - x_0) \dot{x} + (y - y_0) \dot{y} + (z - z_0) \dot{z} - i r \dot{u} \},$$

si ottiene, come valore del *potenziale* ritardato <sup>(2)</sup>

$$(6) \quad \Phi = -\gamma \frac{m}{S}.$$

Naturalmente nella espressione (5) occorre porre per  $x y z \dot{x} \dot{y} \dot{z} \dot{u}$  i valori relativi all'istante  $t$  dell'emissione, invece per  $x_0 y_0 z_0$  le coordinate dal punto  $P_0$  nell'istante  $t_0 = t + \frac{r}{c}$ , nel quale esso è incontrato dall'onda emessa nell'istante  $t$  dal punto potenziente  $P$ .

<sup>(1)</sup> Vedi A. Sommerfeld, Annalen der Physik, 33 (1910), pag. 665. Sitzungsberichte d. Bayerischen Akademie d. Wissensch. 1911, pag. 51.

<sup>(2)</sup> Sui *potenziali ritardati* vedi anche T. Levi-Civita. Nuovo Cimento VI, 1903.



Per calcolare il gradiente di  $\Phi$ , giova derivare prima la (3) rispetto a  $x_0, y_0, z_0, u_0$ , e passare poi al caso limite della massa puntiforme.

Si ottiene così:

$$F_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x_0} = \frac{icm\gamma}{\pi} \int \frac{2dx(x-x_0)}{R^4},$$

e come residuo dell'integrale, relativo a  $R=0$ , il valore corrispondente di

$$\frac{1}{2} \left\{ (x-x_0) \frac{(1-T)}{cS^3} + \dot{x} \frac{1}{c^2 S^2} \right\}$$

dove  $T$  indica l'invariante

$$(7) \quad T = \frac{1}{c^2} \{ (x-x_0) \ddot{x} + (y-y_0) \ddot{y} + (z-z_0) \ddot{z} - i r \ddot{u} \}.$$

Ne segue come prima componente della forza motrice agente su  $P_0$

$$m_0 F = - m_0 \text{grad } \Phi$$

il valore seguente:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_0 F_x = \gamma m m_0 \left\{ (x-x_0) \frac{(1-T)}{S^3} + \dot{x} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ \text{ed analogamente per le altre componenti} \\ m_0 F_y = \gamma m m_0 \left\{ (y-y_0) \frac{(1-T)}{S^3} + \dot{y} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ m_0 F_z = \gamma m m_0 \left\{ (z-z_0) \frac{(1-T)}{S^3} + \dot{z} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ m_0 F_u = \gamma m m_0 \left\{ -i r \frac{(1-T)}{S^3} + \dot{u} \frac{1}{c S^2} \right\}. \end{array} \right.$$

Queste formole mostrano, che la forza motrice elementare, esercitata da  $P$  su  $P_0$ , si compone da due vettori quattrodimensionali, dei quali il primo è spiccato dal punto attratto  $P_0(x_0, y_0, z_0, u_0)$  al punto attraente  $P(xyz, u_0 - ir)$ , mentre che il secondo è parallelo alla velocità del punto attraente. Ciò corrisponde ai risultati del Poincaré<sup>(1)</sup> e del Minkowski<sup>(2)</sup>.

(1) H. Poincaré, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 1906, I, pag. 174.

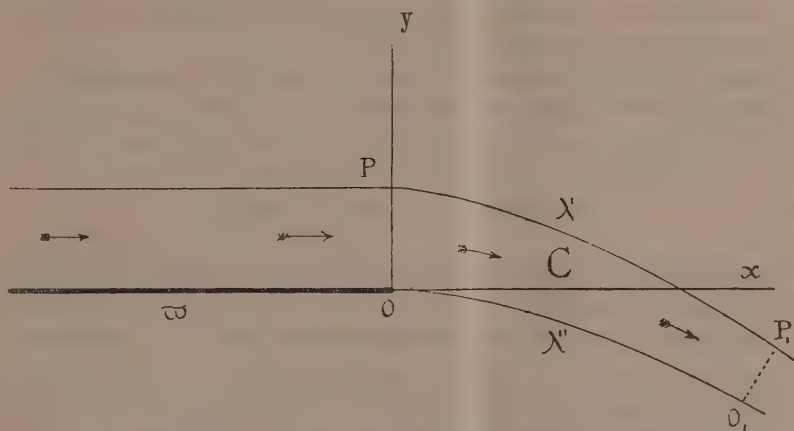
(2) H. Minkowski, loc. cit., Göttinger Nachrichten, 1908, pag. 57; vedi anche A. Sommerfeld, Annalen der Physik, 33 (1911), pag. 684.

Però la nostra legge elementare è più semplice, perchè non vi entra la velocità del punto attratto, e più generale, perchè tiene conto anche dell'accelerazione del punto attraente. Il suo confronto coll'osservazione astronomica potrebbe servire per provare la teoria proposta nella Nota precedente. <sup>(1)</sup>.

**Meccanica.** — *Sopra l'efflusso a stramazzo.* Nota di U. CROSOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Si consideri un *efflusso a stramazzo*, in regime permanente.

L'andamento qualitativo del moto, in una generica sezione longitudinale (in piano verticale) sia quella che risulta schematicamente dalla figura. Si



supponga che, in ogni altra analoga sezione il moto del liquido abbia, sensibilmente, identico comportamento, corrispondendosi i punti di una stessa retta normale alle sezioni stesse. Si ha così il vantaggio di poter trattare la questione in due dimensioni.

Si prenda in esame, nel piano di una delle accennate sezioni longitudinali, la porzione di vena compresa tra la sezione  $OP$  che misura lo spessore dello stramazzo, ed una sezione trasversale  $O_1P_1$ , comunque prefissata, a valle; di modo che la regione  $C$  in cui si considera il moto, è in questo piano limitata: dalle accennate sezioni  $OP$  e  $O_1P_1$ , e dai due *peti*

<sup>(1)</sup> Nella Nota precedente  $idl = icdt$  determina il differenziale  $du$ , di modo che  $dx, dy, dz, du$  sono le componenti di uno spostamento infinitesimo nello spazio a quattro dimensioni.

liberi (superiore e inferiore)  $\lambda'$  e  $\lambda''$  <sup>(1)</sup>. Si assuma il piano stesso come piano  $z=0$  di un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, e si fissi su esso una coppia di assi  $(x, y)$  coll'origine sulla soglia  $O$ , l'asse  $y$  verticale e diretto verso l'alto, e l'asse  $x$  diretto nel senso della corrente.

Sieno:  $q$  la portata;  $h = \overline{OP}$  lo spessore dello stramazzo;  $c$  la velocità media in  $OP$ , così che, dato il regime permanente, si ha  $q = ch$ .

Introduciamo infine l'ipotesi che il moto abbia luogo *senza vortici*, e che *sia regolare e diversa da zero* la velocità in ogni punto di  $C$ .

2. Poichè il moto è irrotazionale, esistono notoriamente: un *potenziale di velocità*  $\varphi(x, y)$  e una *funzione di corrente*  $\psi(x, y)$ , regolari in  $C$  e definite dalle equazioni

$$(1) \quad d\varphi = u dx + v dy, \quad d\psi = -v dx + u dy,$$

colle determinazioni  $\varphi = \psi = 0$  per  $x = y = 0$ , essendosi indicato con  $u, v$  le componenti della velocità nel punto generico  $(x, y)$ .

Sopra  $\lambda'$  e  $\lambda''$ , trattandosi di linee di flusso, la  $\psi$  deve assumere — com'è ben noto — valori costanti differenti  $\psi'$  e  $\psi''$ , e di più deve essere  $\psi' = \psi'' = q$ ; ma poichè nell'origine è  $\psi = 0$  avremo  $\psi'' = 0$  e  $\psi' = q$ , cioè

$$(2) \quad \psi = q \text{ sopra } \lambda', \quad \psi = 0 \text{ sopra } \lambda''.$$

Rammentiamo ancora che zero e  $q$  sono, rispettivamente, i valori minimo e massimo assunti da  $\psi$  in  $C$ .

Assumiamo eguale ad 1 la densità (costante) del liquido; chiamiamo  $p$  la pressione specifica;  $g$  l'accelerazione della gravità, e  $V = |\sqrt{u^2 + v^2}|$  il valore assoluto della velocità. Trattandosi di moto stazionario rispetto ad assi fissi, le ordinarie equazioni idrodinamiche si compendiano, nel nostro caso, nella relazione seguente:

$$(3) \quad \frac{1}{2} V^2 + gy + p = \text{costante}.$$

Sopra i peli liberi  $\lambda'$  e  $\lambda''$  la pressione deve essere costante, sarà perciò

$$(4) \quad V^2 + 2gy = \text{costante, sopra } \lambda' \text{ e sopra } \lambda''.$$

<sup>(1)</sup> *Teoricamente* nulla impedirebbe di prefissare la sezione  $O_1P_1$  ad una distanza comunque grande dalla soglia. Considerazioni pratiche però impongono che questa distanza non superi un certo limite. Basta pensare che in realtà, il moto della vena non segue indefinitamente le leggi della continuità: a partire da una certa sezione trasversale in poi le particelle cominciano a staccarsi dalla massa liquida, e danno principio ad un complesso fenomeno discontinuo. Segue da ciò la convenienza di non seguire il moto oltre tale sezione.



3. Se si pone, al solito,

$$(5) \quad \begin{cases} x + iy = z, \\ u - iv = w, \\ \varphi + i\psi = f, \end{cases}$$

$w$  ed  $f$  risultano, per le (1), funzioni della variabile complessa  $z = x + iy$ , e le (1) stesse si compendiano nella relazione

$$(6) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Variando  $z$  in  $C$  la  $w$  si mantiene regolare o tale che [n. 1]  $|w| = V > 0$ .

La  $f$  è pure regolare e, per la (6),  $\left| \frac{df}{dz} \right| > 0$ .

Considerando il piano complesso  $f = \varphi + i\psi$ , si vede immediatamente che la  $f = f(z)$  consente di rappresentare in modo conforme il campo  $C$  nella porzione  $S$  di striscia  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$ , del piano  $f$ , limitata tra due linee, immagini rispettivamente delle sezioni  $OP$  e  $O_1P_1$  in  $C$ .

Tutti gli elementi del moto (velocità e pressione) si possono così riferire, quando occorra, alla variabile  $f$  in  $S$ .

4. Cerchiamo ora una prima soluzione approssimata, sfruttando sostanzialmente il metodo adoperato da Lord Rayleigh nel problema *dell'onda solitaria*, e di cui ho dato recentemente un'altra applicazione idrodinamica (<sup>1</sup>).

Considerata  $z = x + iy$  come funzione di  $f = \varphi + i\psi$ , applichiamo ad essa lo sviluppo, secondo le potenze di  $\psi$ , arrestato alla seconda.

Posto

$$(7) \quad \begin{cases} z(\varphi) = \mu(\varphi) + i\nu(\varphi), \text{ con } \mu \text{ e } \nu \text{ reali,} \\ R_1 = -\frac{\psi^2}{2h} \mu'' \quad , \quad R_2 = -\frac{\psi^2}{2h} \nu'', \end{cases}$$

avremo

$$(8) \quad x + iy = \mu + i\nu + i\psi(\mu' + i\nu') + h(\bar{R}_1 + i\bar{R}_2),$$

essendosi indicato con apici le derivazioni rispetto a  $\varphi$ , e essendo

$$\bar{R}_1 = -\frac{\psi^2}{2h} \overline{\mu''} \quad , \quad \bar{R}_2 = -\frac{\psi^2}{2h} \overline{\nu''}.$$

(<sup>1</sup>) *Sopra il regime permanente nei canali a rapido corso* [Questi Rendiconti, vol. XX (1911), pp. 633-637].

dove  $\overline{\mu''}$  e  $\overline{\nu''}$  designano i valori assunti da  $\mu''$  e  $\nu''$  per convenienti valori di  $\varphi$  in C.

Da (8), separando la parte reale dalla immaginaria, e ritenendo trascurabili  $R_1$  ed  $R_2$  (salvo giustificare in seguito i limiti entro cui ciò è perfettamente legittimo), si ricava

$$(9) \quad x = \mu - \psi \nu' \quad , \quad y = \nu + \psi \mu'.$$

La (6), per le precedenti, porge

$$\frac{dx}{d\varphi} + i \frac{dy}{d\varphi} = \frac{u + iv}{V^2} = \mu' - \psi \nu'' + i(\nu' + \psi \mu').$$

Da queste — colla accennata approssimazione — si ricava

$$(10) \quad V^2 = \frac{1}{\mu'^2 + \nu'^2} \left\{ 1 + 2\psi \frac{\mu' \nu'' - \mu'' \nu'}{\mu'^2 + \nu'^2} \right\}.$$

Per questa e per la seconda delle (9), la condizione (4) dà luogo alle seguenti equazioni

$$(11) \quad \frac{1}{\mu'^2 + \nu'^2} + 2g\nu = \text{costante} \quad , \quad \frac{\mu' \nu'' - \mu'' \nu'}{\mu'^2 + \nu'^2} + g\mu' = 0.$$

Queste equazioni, che determinano le due funzioni incognite  $\mu(\varphi)$  e  $\nu(\varphi)$ , stanno ad esprimere che  $V^2 + 2gy$  è costante, non solo sopra i peli liberi  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$  (com'era prescritto) ma pur anco sopra ogni altra linea di flusso  $\psi = \text{costante}$ .

Per integrare il precedente sistema giova introdurre due nuove funzioni  $\varrho$  e  $\vartheta$ , legate a  $\mu$  e  $\nu$  dalle relazioni

$$(12) \quad \mu' = \varrho \cos \vartheta \quad , \quad \nu' = \varrho \sin \vartheta.$$

Il sistema (11) si trasforma così (dopo di avere derivato ambo i membri della prima rispetto a  $\varphi$ ) nel seguente

$$(13) \quad \frac{d\varrho}{d\varphi} = g\varrho^4 \sin \vartheta \quad , \quad \frac{d\vartheta}{d\varphi} = -g\varrho^3 \cos \vartheta.$$

La integrazione di questo sistema è immediata. Per divisione si ricava

$$\frac{d\varrho}{d\vartheta} = -\varrho \operatorname{tg} \vartheta, \text{ che integrata porge}$$

$$(14) \quad \varrho = \varrho_0 \cos \vartheta,$$

essendo  $\varrho_0$  la costante di integrazione. Se si porta questa espressione di  $\varrho$  nella seconda delle (13) si può facilmente ricavare la  $\vartheta(\varphi)$  e quindi, per la (14) stessa, la  $\varrho(\varphi)$ . Per dedurre le equazioni parametriche delle linee di flusso non abbiamo bisogno — come ora vedremo — di conoscere queste

espressioni; notiamo soltanto che la  $\mathfrak{P}(\varphi)$  risultando determinata a meno di una costante arbitraria, potremo disporre di essa in modo che nel punto O sia  $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0$ , dove  $\mathfrak{P}_0$  è arbitrario.

Per ottenere  $\mu$  e  $\nu$  in funzione di  $\mathfrak{P}$ , basta ricorrere alla (12), notare che  $\mu' = \frac{d\mu}{d\mathfrak{P}} \mathfrak{P}'$  e  $\nu' = \frac{d\nu}{d\mathfrak{P}} \mathfrak{P}'$ , e tenere presenti la seconda delle (13) e la (14). Si ottengono allora due equazioni di primo ordine nelle funzioni  $\mu$  e  $\nu$  della variabile  $\mathfrak{P}$ , che integrate porgono

$$(15) \quad \mu - \mu_0 = -\frac{\text{tg } \mathfrak{P}}{g\varrho_0^2}, \quad \nu - \nu_0 = -\frac{1 + \text{tg}^2 \mathfrak{P}}{2g\varrho_0^2},$$

$\mu_0$  e  $\nu_0$  essendo le costanti di integrazione.

Portando nelle (9): le espressioni di  $\mu$  e  $\nu$  definite dalle precedenti, e quelle di  $\mu'$  e  $\nu'$  ricavate dalle (12) quando in esse si sostituisce a  $\varrho$  il suo valore (14), si ottengono le equazioni parametriche delle linee di flusso.

Per  $\psi = 0$  e per  $\psi = q$  si ottengono rispettivamente le equazioni dei peli liberi  $\lambda''$  e  $\lambda'$ . Se si tiene presente che: a) il pelo libero  $\lambda''(\psi = 0)$  deve partire orizzontalmente dal punto  $x = y = 0$ ; b) il pelo libero  $\lambda'(\psi = q = ch)$  deve partire orizzontalmente dal punto  $x_0 = 0$ ,  $y = h$ ; e si pone, per semplicità  $\text{tg } \mathfrak{P} = -\sigma$ ; le quattro costanti arbitrarie  $\mu_0, \nu_0$ ,  $\text{tg } \mathfrak{P}_0 = -\sigma_0$  assumono i valori seguenti

$$(16) \quad \mu_0 = 0, \quad \sigma_0 = 0, \quad \nu_0 = \frac{c^2}{2g\varrho_0^2}, \quad \varrho_0 = \frac{1}{c},$$

e le equazioni delle linee di flusso, che in tal guisa sono completamente definite, assumono l'aspetto definitivo seguente

$$(17) \quad \begin{cases} x = \frac{c^2}{g} \sigma + \frac{\psi}{c} \frac{\sigma}{1 + \sigma^2}, \\ y = -\frac{c^2}{2g} \sigma^2 + \frac{\psi}{c} \frac{1}{1 + \sigma^2}, \end{cases} \quad (\text{per } \sigma \geq 0).$$

Come si vede il pelo libero inferiore  $\lambda''(\psi = 0)$  è una parabola avente per asse il semiasse negativo delle  $y$ ; tutte le altre linee di flusso — tra cui, in particolare, il pelo libero superiore  $\lambda'(\psi = ch)$  — sono quintiche razionali.

5. Precisiamo ora le condizioni per le quali si può ritenere  $R_1 = R_2 = 0$  [cfr. n. 4]. Poichè dalle (12), derivando e tenendo conto della seconda delle (13) e dell'ultima delle (16), si ricava

$$\mu'' = \frac{g}{c^4} \sin 2\mathfrak{P} \cos^4 \mathfrak{P}, \quad \nu'' = -\frac{g}{c^4} \cos 2\mathfrak{P} \cos^4 \mathfrak{P},$$

si deduce che tanto  $|\mu''|$  quanto  $|\nu''|$  non superano mai  $\frac{g}{c^4}$ .



Di qua, se si tiene presente che il massimo valore di  $\psi$  è  $ch$  [cfr. n. 2], scendono le

$$\left| \frac{\psi^2}{h} \mu'' \right| \leq \frac{gh}{c^2} < \left( \frac{\sqrt{2gh}}{c} \right)^2 \quad \text{e} \quad \left| \frac{\psi^2}{h} \nu'' \right| < \left( \frac{\sqrt{2gh}}{c} \right)^2,$$

e quindi, per le (7), tanto  $|R_1|$  quanto  $|R_2|$  sono minori del quadrato del rapporto  $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ .

Possiamo concludere che i risultati dei numeri che precedono sono validi tutte le volte che, *la velocità media dello stramazzo alla soglia è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera ( $\sqrt{2gh}$ ) di un grave da una altezza pari allo spessore dello stramazzo ( $h$ ), da potersi trascurare le potenze eguali e superiori alla seconda, del rapporto  $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ .*

In complesso questa teoria di prima approssimazione rende conto in modo soddisfacente dell'andamento di lame stramazanti, di piccolo spessore.

**Matematica.** — *Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green.* Nota di A. M. MOLINARI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Nota antecedente (Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, 2° semestre 1910) considerando l'irregolarità ed il disaccordo dei valori ottenuti da diversi fisici, con misure dirette, per la differenza di potenziale di contatto fra un metallo ed un elettrolito, ho esposto come cercassi di ricavarli termodinamicamente dal calore dovuto alla reazione chimica che si produce presso il metallo quando passa la corrente.

Chiamando  $\pm C$  questo calore per un certo peso di metallo disciolto, o deposto, e la corrispondente quantità di elettricità che è passata dal metallo all'elettrolito o viceversa,  $\pm c$  la corrispondente quantità di calore che si manifesta o è assorbita localmente, presso il metallo,  $V$  la differenza di potenziale cercata fra il metallo e l'elettrolito,  $T$  la temperatura assoluta,

si deduce dal principio della conservazione dell'energia che il calore  $C$  dovuto alla reazione deve comparire necessariamente come calore locale e come calore Joule (che un semplice calcolo dimostra uguale ad  $eV$ ) nel circuito, quindi dev'essere:

$$C = c + eV \quad V = (C - c)/e,$$

dove  $V$  è espresso in Volt,  $e$  in Coulomb,  $C$  e  $c$  in Joule; se come di solito si considera  $e = 1$  unità elettrochimica = 96540 Coulomb e  $C$  e  $c$  sono quindi i calori corrispondenti alla combinazione di 1 grammo equivalente di metallo e sono espressi in grammi-calorie come si ottengono dalle Tavole si ha:

$$(1) \quad V = (C - c) 4,333.10^{-5} = (C - c) (4 + 1/3) 10^{-5}.$$

Supposto il processo invertibile, applicando nei modi soliti entrambi i principî di termodinamica si ottiene anche per un solo metallo ed elettrolito la formula di Heilmoltz:

$$(2) \quad V = C.4,333.10^{-5} + T dV/dT.$$

Nel caso di una coppia voltaica completa, cioè quando  $C$ ,  $c$  e  $V$  si riferiscono alla somma dei calori dovuti alle reazioni presso i due metalli ed alla somma delle relative differenze di potenziale la formula (1) è teoricamente generalissima, non si potrebbe immaginare che non fosse soddisfatta senza ammettere la possibilità della creazione o distruzione di energia; in pratica però essa è soggetta a limitazioni che possono talora farla apparire erronea.

Così essa suppone il passaggio d'una corrente, quindi in generale non è applicabile ad una coppia a circuito aperto; difatti in questo caso possono agire fra metallo ed elettrolito forze chimico-elettriche o d'adesione, o catalitiche capaci di produrre una differenza di potenziale ma non una reazione chimica fra quantità apprezzabili di sostanza, dimodochè i valori di  $C$  e  $c$  che corrisponderebbero al valore osservabile di  $V$  rimangono incogniti, e rimane quindi incognito il valore teorico di  $V$ .

La formula (1) può quindi esser applicata alle coppie a circuito aperto solo quando la loro forza elettromotrice non cambia per effetto del passaggio della corrente, ossia quando questa non modifica essenzialmente la superficie dei due metalli, (perchè in quanto all'elettrolito esso può supporre in grande quantità e continuamente rinnovato dimodochè può considerarsi come invariabile). Come è noto, questo caso si ha nelle coppie costanti e specialmente quando ciascun metallo è immerso nella soluzione del sale che si forma quando la corrente passa dal metallo all'elettrolito.

L'applicabilità della formula suddetta al calcolo della differenza di potenziale fra un solo dei metalli della coppia ed il relativo elettrolito è sog-

getta ad un altro dubbio, come accennai nella Nota suddetta. Poichè il modo come si produce questa differenza di potenziale è quasi completamente ignoto ed è ignoto per es. perchè per alcuni metalli ed elettroliti il calore locale è piccolissimo (dimodochè per essi può valere la formula  $V = C/e$ ) e per altri no, non si può asserire con assoluta certezza che tutto il calore dovuto alla reazione fra un metallo e la soluzione si presenti come calore Joule e come calore locale (o effetto Peltier) presso di tale metallo, poichè potrebbe comparire altresì in parte come calore locale o effetto Peltier presso l'altro metallo della coppia, quindi la dimostrazione termodinamica perde ogni valore.

È facile però evitare questa obbiezione applicando lo stesso ragionamento al passaggio dell'elettricità da un metallo ad un elettrolito o viceversa, quando essi siano isolati ed a diverso potenziale e vengano messi a contatto; tale passaggio non può effettuarsi che per elettrolisi cioè mediante una reazione chimica cui corrisponderà la diminuzione o l'aumento  $C$  dell'energia chimica la produzione o assorbimento di calore locale e quindi una differenza di potenziale di contatto. Tutte le disposizioni immaginabili conducono sempre alla formula (1). Eccone alcuni esempi:

1°. Considero anzitutto due conduttori di ugual capacità  $K$  entrambi di zinco o entrambi di soluzione, la carica elettrica dell'uno sia  $Q$  ed il potenziale relativo  $A$ , dimodochè  $Q = KA$  e la carica ed il potenziale relativo dell'altro conduttore siano nulli. L'energia elettrica del sistema sarà:

$$\eta = QA/2 = KA^2/2 = Q^2/2K.$$

Pongo ora i due conduttori in comunicazione mediante un filo sottilissimo della stessa sostanza, ma di grandissima resistenza dimodochè il passaggio dell'elettricità avvenga lentamente, e interrompo la comunicazione quando la differenza di potenziale fra i due conduttori sia  $V$  e quindi il 1° conduttore abbia un potenziale  $A'$ , il 2° un potenziale  $A'' = A' - V$ .

La quantità d'elettricità nel 1° conduttore sarà  $Q' = KA'$  quella nel 2° conduttore sarà  $Q'' = K(A' - V) = Q - KA'$ , donde si ricava

$$A' = (Q + KV)/2K$$

e quindi

$$Q' = (Q + KV)/2, \quad Q'' = (Q - KV)/2.$$

L'energia elettrica del 1° conduttore sarà  $\eta' = Q'^2/2K = (Q + KV)^2/8K$  quella del 2° conduttore sarà  $\eta'' = (Q - KV)^2/8K$  e l'energia complessiva sarà  $\eta' + \eta'' = (Q^2 + K^2V^2)/4K$ . La perdita d'energia del sistema  $\eta - (\eta' + \eta'')$  cioè  $(Q^2 - K^2V^2)/4K$  è compensata dal calore Joule.

Siano difatti in un certo istante  $q'$  e  $q''$  le quantità d'elettricità possedute dai due conduttori,  $a'$  ed  $a''$  i relativi potenziali, il passaggio d'una



quantità d'elettricità  $dq'$  dal primo al secondo conduttore produrrà una perdita d'energia elettrica  $dq'(a' - a'')$  che dovrà comparire come calore Joule  $dJ$ . Poichè  $a' = q'/K$ ,  $a'' = q''/K = (Q - q')/K$  e quindi  $a' - a'' = (2q' - Q)/K$ , si ha dunque

$$dJ = -dq'(2q' - Q)/K, \quad J = -\int_0^{q'} dq'(2q' - Q)/K = (Q^2 - K^2V)/4K.$$

Dunque:  $\eta = \eta' + \eta'' + J$  ossia, come era prevedibile, nel passaggio dell'elettricità dal primo al secondo conduttore non si è creata nè distrutta energia.

Supponiamo ora che il primo conduttore a potenziale  $A$  sia p. es. una soluzione di solfato di zinco, e l'altro a potenziale zero sia di zinco metallico, che siano posti in comunicazione mediante un filo di zinco o di soluzione e che al contatto dei due corpi esista sempre una differenza di potenziale  $V$  costante ed incognita, l'equilibrio sarà raggiunto quando il metallo avrà un certo potenziale  $A'' = A' - V$ . La carica elettrica della soluzione sarà allora, come nel caso precedente,  $Q' = (Q + KV)/2$ , quella dello zinco sarà  $Q'' = (Q - KV)/2$  che rappresenta la quantità d'elettricità passata mediante elettrolisi dalla soluzione allo zinco e rimarranno immutate le espressioni  $\eta'$  ed  $\eta''$ . Il sistema però in seguito alla deposizione di un peso  $(Q - KV)/2e$  gr. equiv. di zinco ( $e = 96540$  Coulomb) avrà subito un aumento di energia chimica  $C(Q - KV)/2e$  compensato in parte da un assorbimento di calore locale  $c(Q - KV)/2e$ , ma d'altra parte se in un certo istante sono come precedentemente  $q'$  e  $q''$  le quantità d'elettricità possedute dai due conduttori,  $a'$  ed  $a''$  i relativi potenziali ed  $x, x - V$  sono i potenziali della soluzione e dello zinco nel punto di contatto, il passaggio di una quantità d'elettricità  $dq'$  dal primo al secondo conduttore produrrà un calore Joule

$$[(a' - x)dq' + (x - V - a'')dq'] = (a' - a'')dq' - Vdq' = dJ - Vdq'$$

ed il calore Joule totale sarà

$$J - V \int_0^{q'} dq' = J - V(Q - KV)/2$$

e si avrà quindi:

$$\eta = \eta' + \eta'' + J + (C - c)(Q - KV)/2e - V(Q - KV)/2$$

ossia poichè  $\eta = \eta' + \eta'' + J$  sarà:

$$V = (C - c)/e.$$

Il calcolo diviene più spedito se si considerano solamente le variazioni d'energia che si producono in un tempuscolo infinitesimo, oppure, ciò che torna lo stesso, se si suppone che i due conduttori abbiano capacità infinita

o almeno così grande, che nell'unità di tempo, piccola quanto si vuole, i potenziali non varino apprezzabilmente e si considerino le variazioni di energia che avvengono durante la medesima. Suppongo che dai due conduttori partano due fili rispettivamente della stessa sostanza messi a contatto.

Sia  $A$  il potenziale dello zinco  $B$  quello della soluzione,  $x$  ed  $x + V$  quelli dello zinco e della soluzione nel punto di contatto,  $r$  ed  $r'$  le resistenze elettriche dei due fili di comunicazione, e sia  $A > B$  quindi  $A > x + V > B$ . L'intensità della corrente sarà:

$$i = (A - x)/r = (x + V - B)/r' = (A - B + V)/(r + r'),$$

ed il calore Joule sarà  $i^2(r + r')$  ossia  $(A - B + V)i$  per secondo. Ora in un secondo la quantità d'elettricità  $i$  passando dal potenziale  $A$  a quello  $B$  perderà una quantità d'energia  $i(A - B)$ , il peso dello zinco disciolto sarà  $i/e$  gr. equiv., la corrispondente perdita d'energia chimica, compensata in parte dalla produzione di calore locale sarà  $i(C - c)/e$  e perchè la somma di tutte variazioni d'energia sia nulla dovrà essere:

$$i(A - B) + (C - c)/e = i(A - B + V)$$

ossia

$$V = (C - c)/e.$$

Se i due conduttori suddetti si suppongono ancora di capacità infinita ed inoltre si suppone  $A = B = 0$  l'andamento dei potenziali e la corrente nei fili di comunicazione, saranno quegli stessi che si osserverebbero nel circuito d'una coppia di forza elettromotrice  $V$  e con un punto del circuito a potenziale zero; non si avrebbero altre variazioni d'energia che la combinazione dello zinco, la produzione di calore locale e di calore Joule e si otterrebbe nel modo più semplice la suddetta relazione.

Nei suddetti ragionamenti non si tien conto dell'azione diversa dell'aria sullo zinco e sulla soluzione, capace come l'esperienza dimostra di produrre una corrente e quindi calore Joule, di cui sarebbe difficile tener conto. Siccome però l'esperienza dimostra che la differenza di potenziale fra lo zinco e l'aria e quindi la corrente che questa produce non dipende dal valore del potenziale dello zinco, e niente vieta di prender questo grande quanto si vuole, si può far sì che l'effetto Joule prodotto dall'azione dell'aria sia effettivamente trascurabile rispetto a quello prodotto dalla differenza di potenziale fra zinco e soluzione. Quando però si suppone  $A = B = 0$  si deve ammettere che la variazione d'energia chimica del sistema zinco-soluzione ed il relativo calore Joule e locale possano esser considerati a parte dal sistema zinco-aria e dall'effetto relativo e quindi si possa far astrazione da questi.

2°. Questo caso non differisce essenzialmente da quello che precede e si potrebbe quindi omettere, tuttavia credo che non sia privo d'interesse.

Si abbia un conduttore metallico o elettrolitico, per esempio sferico, di raggio  $R$ , cavo, con un foro pel quale si possa introdurre nel suo interno una sferetta della stessa sostanza, di raggio  $r$ , tenuta da un manico isolante. Caricando questa ad un potenziale costante  $B$  (facendola comunicare mediante un filo lungo e sottilissimo con una sorgente o conduttore di capacità infinita avente tale potenziale) portandola nell'interno del conduttore ed ivi ponendola in comunicazione con esso e ripetendo l'operazione un numero sufficiente di volte si potrà far crescere quanto si vuole la carica ed il potenziale di questo. Ad un certo punto sia essa  $Q$  e sia  $A$  il potenziale, inoltre sia  $q = Br$  la carica costante che ogni volta è trasportata dalla sferetta, e  $Bq/2$  la relativa energia.

Quando però la sferetta ancora carica si trova nell'interno del conduttore, per es. nel centro, la sua energia, cresciuta a spese del lavoro meccanico eseguito nel vincere la repulsione elettrica, sarà  $(B + A)q/2$  e l'energia totale del sistema sarà:  $Q(A + q/R) + (B + A)q/2$ . Dopo stabilita la comunicazione questa sarà divenuta:  $(Q + q)(A + q/R)/2 + dJ$ , essendo  $dJ$  il calore Joule prodotto dal movimento dell'elettricità, e queste due quantità d'energia dovendo essere uguali se ne ricava (trascurando  $q^2/2R$  che si può render piccolo quanto si vuole):  $dJ = Bq/2$ .

Se però si suppone che il conduttore sia elettrolitico, per. es. una soluzione di solfato di zinco imbevante un recipiente poroso, e che la sferetta sia invece di zinco, bisognerebbe inoltre considerare che si scioglie un peso  $q/e$  gr. mol. di zinco con una perdita  $Cq/e$  di energia chimica compensata in parte da una produzione  $cq/e$  di calore locale e che in compenso si ha, rispetto al caso precedente un aumento  $qV$  perchè la quantità d'elettricità deve superare la differenza di potenziale  $V$  al contatto; siccome ciò si verifica per ogni singola operazione si ricava  $Q(C - c)/e = qV$  ossia  $V = (C - c)/e$ .

Allo stesso risultato si giungerebbe considerando la carica della sferetta supponendo prima che essa avvenga mediante contatto di sostanze identiche e poi mediante contatto di una sferetta di zinco con una soluzione.

3°. Considero finalmente una soluzione di solfato di zinco, di capacità elettrica infinita (praticamente grandissima) a potenziale zero, comunicante mediante un disco di zinco, il cui potenziale sarà  $-V$ , sostenuto da un piede isolante; al disopra di questo disco ad una distanza  $\gamma$ , piccola rispetto al raggio, se ne trovi un altro parallelo, di ugual raggio, pure di zinco, comunicante con una massa di zinco di capacità infinita, a potenziale costante  $A$ , e questo disco sia sostenuto per es. da una molla, affinchè l'equilibrio sia stabile.

La quantità di elettricità in questo condensatore sarà  $\sigma = (A + V)/4\pi\gamma$  per  $\text{cm}^2$ . positiva nel disco superiore e negativa in quello inferiore, e l'energia sarà  $(A + V)^2/8\pi\gamma$  per  $\text{cm}^2$  (trascurando l'influenza degli orli che si potrebbe evitare mediante anelli di guardia). Se si collocano gradatamente dei



pesi infinitesimi in numero infinito in modo che il disco superiore s'avvicini all'altro reversibilmente e la distanza divenga  $\vartheta' < \vartheta$ , la quantità d'elettricità per  $\text{cm}^2$  diverrà  $(A + V)/4\pi\vartheta'$  ossia una quantità d'elettricità positiva  $q = (A + V)(\vartheta - \vartheta')/4\pi\vartheta\vartheta'$  andrà dalla sorgente A nel disco superiore ed una ugual quantità d'elettricità negativa affluirà nel disco inferiore causando l'elettrolisi della soluzione mediante deposizione di un peso  $q/e$  gr. mol. di zinco.

Le variazioni d'energia avvenute in questa operazione per  $\text{cm}^2$  sono: 1°) Aumento dell'energia potenziale della molla, eguale a

$$\int_{\vartheta}^{\vartheta'} 2\pi\sigma^2 d\vartheta = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} (A + V)^2 d\vartheta/8\pi\vartheta^2 = \\ = (A + V)^2 (\vartheta - \vartheta')/8\pi\vartheta\vartheta' = \frac{1}{2} q(A + V).$$

2°) Aumento dell'energia elettrica del condensatore  $\frac{1}{2} q(A + V)$ . 3°) Aumento dell'energia chimica dello zinco compensata in parte dall'assorbimento di calor locale  $(C - c)q/e$ . 4°) Perdita d'energia  $qA$  della sorgente a potenziale A. Affinchè la variazione totale d'energia sia nulla dovrà essere

$$qA + (C - c)q/e = q(A + V) \quad V = (C - c)/e.$$

In questo calcolo l'azione dell'aria sullo zinco è certamente esclusa, perchè tale azione è la stessa su entrambe le armature del condensatore, inoltre si potrebbe ripetere il ragionamento con un condensatore le cui armature siano entrambe formate con soluzione, che probabilmente è meno soggetta all'azione dell'aria.

Qualora l'armatura superiore del suddetto condensatore (la quale comunichi con una sorgente d'elettricità a potenziale costante positivo), venga successivamente e alternativamente innalzata e abbassata (senza che sia necessario produrre questi movimenti in modo reversibile) e che durante l'innalzamento il disco inferiore comunichi con un elettrodo di zinco pesante in una soluzione di solfato a potenziale zero, e che durante l'abbassamento lo stesso disco comunichi con un secondo elettrodo pesante nella stessa soluzione, ad ogni innalzamento del disco superiore sul primo elettrodo si deporrà dello zinco, ad ogni abbassamento un po' di zinco del secondo elettrodo si scioglierà, quindi teoricamente sarà possibile di far crescere quanto si vuole il peso d'un elettrodo e diminuire quello dell'altro.

Ripetendo  $n$  volte l'innalzamento e l'abbassamento si avrebbe una variazione  $p = 2nq/96540$  gr. mol. della differenza di peso dei due elettrodi, quindi misurato  $p$  si potrebbe ricavarne  $q$  e siccome d'altronde  $q = (A - V)(\vartheta - \vartheta')/4\pi\vartheta\vartheta'$  noti  $\vartheta$ ,  $\vartheta'$  ed A si potrebbe determinare V in modo diretto, senza ricorrere al calore di combinazione e quello locale. Occorrerebbe però un tempo straordinariamente lungo perchè si deponesse e sciogliesse un peso apprezzabile di zinco; è dubbio perciò se questa determinazione sia possi-

bile, anche colle bilancie più sensibili, usate per le trasformazioni dei corpi radioattivi.

[Invece di avvicinare i due dischi della distanza  $d$  potrebbe estendere la loro superficie di  $d/4\pi d^2$  per  $\text{cm}^2$ , le quantità d'elettricità che affluirebbero nel condensatore sarebbero le stesse come nel caso dell'avvicinamento e così anche tutte le relative variazioni d'energia. Ne segue che il lavoro fornito dalle forze elettriche è lo stesso sia che si avvicinano i dischi, sia che si estendano purchè siano uguali le quantità d'elettricità messe in moto nelle due operazioni].

Mi par dunque che non possa rimaner alcun dubbio sulla legittimità dell'applicazione delle formule (1) e (2) ad un solo metallo a contatto della soluzione d'un suo sale.

**Mineralogia.** — *Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania* (Sardegna). Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Chi volge lo sguardo a settentrione di Terranova Pausania, vede spiccare con dossi arrotondati in mezzo a bizzarre aguglie un monticolo, che nelle carte porta il nome di Monte Plebi, ma che quei terrazzani, colle solite storpiature isolane, chiamano Prebi. Distanza poco più di 7 chilometri dalla borgata le falde più vicine di questa singolare elevazione, che per la sua posizione centrale in mezzo all'altipiano granitoide ha qualche cosa di veramente caratteristico. È bello infatti vedere codesta massa verde colle sue due cupole principali elevarsi nel mezzo, cinta e serrata da aspre cime di granuliti da tutti i lati, all'infuori di quello che conduce a Terranova, dove le rocce granitoidi, erose dalle meteore, sono basse, mammellonate; però sempre anche da questa parte il contatto e la separazione sono netti. Ed anche la flora marca una separazione netta della massa incuneata di M. Plebi fra le rocce granitoidi, giacchè in queste noi troviamo abbondantissimo il *Myrtus communis* in bellissime e forti macchie, mentre nelle vere forme litologiche di M. Plebi non vediamo una sola pianta.

M. Plebi è un frammento di quella massa arcaica, così bene sviluppata nella parte settentrionale-orientale dell'isola bella, abbracciata tutto all'intorno da rocce eruttive, forse non più antiche del carbonifero. Quella massa antichissima, formata da gneiss e da una serie variata di micaschisti, alternati con straterelli e vene e lenti di quarzo, e talvolta di quarzo con feldispato, contenenti non infrequentemente grossi cristalli di tormalina e talora anche del rutilo, mostranti colle loro diverse colorazioni una netta stratificazione generale, è così potentemente metamorfozzata, da essere trasformata qua e là

in lenti più o meno grandi di schisti anfibolici coi prodotti della loro decomposizione, che formano lo scopo principale di questa mia breve Nota.

La schistosità, che non ci lascia mai nella salita del monte, è mascherata solo là dove troviamo tali lenti, ma ricompare tosto a destra od a sinistra, sopra o sotto le stesse lenti, che hanno sempre per base i banchi di micaschisti, i quali in molti punti della salita, e quindi anche lungo i sentieri che conducono all'alto, si vedono pieghettati, contorti, rotti e talvolta anche rovesciati. Alle volte, in mezzo a quegli strati vediamo qualche piccolo banco oscuro brillante, che si direbbe di micaschisto, ricchissimo in biotite nera, mentre invece le lamelline lucentissime sono di ferro oligisto, che abbonda poi nei monticoli, che seguono verso settentrione, andando specialmente nella direzione del golfo di Arzachena. In varî punti, ed anche per zone discretamente estese in quella direzione, troviamo masse più o meno decomposte, raramente fresche, di dioriti non quarzifere, nelle quali l'anfibolo in larghe plaghe, di color giallastro, originariamente verde, è così alterato da produrre abbondanti squamette di ematite rossa.

La schistosità generale della massa di M. Plebi, che non ci abbandona mai, come abbiamo già detto, oltrechè dalle colorazioni varie degli strati, ci è attestata pure da filoni di rocce lamprofiriche, che non mancano di comparire in mezzo a quelle belle rocce prepaleozoiche. Veramente, non avrei dovuto dirle belle quelle rocce, ma interessanti, e per la scienza presentano effettivamente il massimo interesse.

Tutta la massa di M. Plebi, intensamente metamorfizzata, la possiamo dire quasi interamente in decomposizione. particolarmente in quella specie di lenti, formanti plaghe speciali, e trasformate in masse anfiboliche, nelle quali, però, più che l'*orniblanda*, predominano l'*actinolite* e la *tremolite* coll'*asbesto*, la *steatite*, il *talco*, la *mica*, ecc., non mancando belle secrezioni pure di *serpentino*. Anche tutte queste specie minerali, raramente le troviamo fresche; sono generalmente decomposte come i micaschisti, sui quali poggiano tali plaghe speciali, essendo come trasformati in una miscela di prodotti micacei.

M. Plebi, in piccolo, il 6 giugno u. s., quando lo visitai, mi trasportava colla mente ai micaschisti alpini, e per qualche momento mi sembrava di essere fra le belle rocce di Val Malenco in Valtellina nella provincia di Sondrio, oppure fra le analoghe formazioni del Tirolo e della Svizzera, colla differenza, però, che in Sardegna mancano quei bei massicci serpentinosi coi superbi e ricchi amianti, che li accompagnano lassù, trovando noi, per eccezione, qualche ciuffetto di questi ultimi con appena qualche secrezione di serpentino. Di un'altra differenza ancora dobbiamo tener conto, quella dell'età delle rocce, che comprendono il minerale tessile, l'amianto: a M. Plebi sono prepaleozoiche le rocce, coll'*asbesto* e coi minerali accessori, mentre lassù in Valtellina ed anche nel Piemonte esse potrebbero essere triassiche, quando non siano anche più recenti.



Da massecole isolate e come accessorie nelle rocce gneissico-micaschistose di M. Plebi passiamo a masse di parecchi metri cubi, interamente formate dagli anfiboli e dai loro derivati, fra i quali non dimenticheremo gli ossidi di ferro col predominio della magnetite.

L'*actinolite* si presenta in cristalli aghiformi, ma anche bacillari, quindi allungati secondo l'asse verticale e non raramente per parecchi centimetri, con faccie nette e lucenti nella zona prismatica, generalmente contorti, elicoidali, ma mancanti sempre di sommità distinte. Questi cristalli, raramente isolati, sono per lo più raggruppati in masse fibrose, e, più che in fasci paralleli, in aggruppamenti raggiati, o formano aggregati irregolari intrecciati, che vanno dal bacillare al fibroso, talvolta anche al fibro-lamellare ed alle volte frammisti con squamette di mica. Il color generale, se fresca, è il verde chiaro, ma per decomposizione anche il bianco sporco, il giallognolo ed il giallo per prodotti ferruginosi secondari. Si comprende che quasi sempre abbiamo coll'*actinolite* la *tremolite*, generalmente nella parte superiore dei gneiss nella vera zona dei micaschisti, o frammezzo a questi, che non infrequentemente sono accompagnati da vene di feldispato e quarzo con mica muscovite in larghe lamelle e con grossi cristalli di tormalina ed eccezionalmente anche con rutilo: dei primi di questi ho raccolto grossi frammenti di cristalli nella salita, ed altri mi furono portati da Punta d'Aspro dai fratelli Salvatore e Tommaso Degosci: questi cristalli di tormalina mi rammentano quelli della penisola di Punta Rossa a Caprera.

La differenza fra la tremolite e l'*actinolite* sta in ciò, che, mentre la prima è priva o poverissima di ferro e perciò incolora o biancastra, l'*actinolite* contiene sempre ferro in sensibile quantità, ed è quindi verde o con una delle altre tinte ricordate.

I prodotti di alterazione degli anfiboli, che, devo osservare, non sono tanto frequenti negli schisti cristallini sardi, sono coll'asbesto e coll'amianto il talco, il serpentino ed accessoriamente la steatite, la clorite, l'epidoto, gli ossidi di ferro, ecc. Di questi minerali non ho trovato l'epidoto e la clorite. Il talco, che si vede in alcuni degli ammassi, credo possa derivare dalla pseudomorfosi dell'asbesto e quindi dalla tremolite, formandosi sulle faccie prismatiche di quella varietà d'anfibolo, epigenizzandolo a poco a poco. Credo che nello scavo verso settentrione presso le case di Michele Orecchioni, mia guida nell'escursione del 6 giugno, se ne possa trovare parecchio, se debbo badare ai campioni prelevati in quella località.

Il serpentino, pure d'origine secondaria, deriverebbe probabilmente per la massima parte dalla idratazione dei silicati di magnesia, quindi dall'*actinolite* o dalla *tremolite*; e così pure la steatite, che in quelle masse e specialmente presso alle case ricordate dell'Orecchioni, si trova col talco.

Questo serpentino massiccio, verde oscuro, quasi nero, ed in qualche punto bruno-rossastro, avrebbe, secondo il collega prof. Guglielmo, il peso

specifico di 2,674 alla temperatura di 29° C., ed è la prima volta che mi avviene di trovare in posto un vero serpentino in Sardegna, conoscendosi solo la steatite od una specie di pietra ollare, ma solo in tenui venuzze, nei calcari di Santa Maria di Gonari, nelle formazioni d'Illorai e nei marmi di Telada. Il serpentino, assumendo allumina, darebbe della clorite, che non vidi a M. Plebi, dove non trovai neppure la pietra ollare, formata dal talco con variabile quantità di clorite.

L'asbesto in masse fibrose, bianco sporco od anche verdiccio, è abbastanza frequente in quelle lenti, ma della varietà tessile, a fibre lunghe e fine, e dalla lucentezza sericea, cioè vero amianto, ne ho visto solo eccezionalmente; esso può derivare dalla tremolite o dalla stessa actinolite, non certamente dal serpentino, che è pure d'origine secondaria. Il vero amianto di Valtellina e d'Aosta è amianto di serpentino, come quello delle principali località alpine e del Canada, e questo dovrebbero ricordare i fanatici ricercatori di miniere di M. Plebi.

A Santa Maria di Gonari, in quegli splendidi calcari si trova anche un anfibolo verde chiaro in aggregati fibrosi, che il Riva <sup>(1)</sup> riferisce ad un anfibolo attinolitico o vero attinoto. Forse alla stessa specie saranno da riferirsi gli aggregati fibrosi verdi, che si veggono nelle rocce elastiche del Sarrabus, conosciute ordinariamente col nome di quarziti ed accompagnanti i giacimenti argentiferi; ma un vero attinoto od actinolite, finora, non fu ancora trovato in Sardegna.

Questo di M. Plebi ha le maggiori analogie con quello di Valtellina. Fresco — e come tale lo si trova assai raramente — è di un verde smeraldo chiaro, come s'è detto superiormente, passante al cupo, al giallognolo, al giallo, al bianco sporco per alterazione; talvolta presenta anche tinte oscure, tendenti all'azzurroastro; la polvere è bianca o bianco-verdastra; la sfaldatura netta prismatica laterale; fragile; la sua durezza va dal 5 al 6; il suo peso specifico, calcolato dal collega prof. Guglielmo alla temperatura di 29° C., sarebbe di 2,913; la lucentezza è vitrea, un po' madreperlacea sulle faccie di sfaldatura; da trasparente nei cristalli non grossi, al translucido. Al cannello imbianca e fonde difficilmente ai bordi in uno smalto grigiastro; col borace e sal di fosforo dà le reazioni del ferro. È inattaccabile dagli acidi, od almeno assai difficilmente dall'acido cloridrico e dall'acido solforico.

Il dott. Manis, nell'analisi quantitativa che fece su abbondante materiale di questa sostanza, avrebbe ottenuto:

(<sup>1</sup>) *Le rocce granitoidi e filoniane della Sardegna*. Atti della R. Accademia delle Scienze fis. e mat. di Napoli, 1905, vol. XII, serie 2<sup>a</sup>, n. 9, pp. 85 e 86.

Si O <sub>2</sub> . . . . .	56,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,15
Fe O . . . . .	6,90
Mn O . . . . .	0,09
Ca O . . . . .	13,00
Mg O . . . . .	19,22
Cu O . . . . .	0,19
Ni O . . . . .	0,15
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,07
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,19
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,90
	<hr/>
	100,17

Le prove anche spettroscopiche pel litio, fluoro, acido cromico, zinco, titanio ed acido fosforico, che si trovano presenti in alcune specie di anfiboli, come si può vedere consultando le 285 analisi date dall'Hintze (<sup>1</sup>), riuscirono negative: però l'analisi ottenuta dimostra l'importanza della nostra actinolite, la quale, sebbene priva del litio, contiene gli altri alcali, e merita speciale attenzione per la presenza in essa del rame e del nichelio.

Infatti, se noi esaminiamo le 285 analisi d'anfiboli, date dall'Hintze sopra citato, ne troviamo due sole, che contengono rame: la I colle quantità di 0,71 %, e la XXXVIII con 0,40 %, mentre la nostra actinolite avrebbe dato 0,19 %.

Sempre nelle 285 analisi, ne troviamo tre contenenti nichelio, e sarebbero la I, già ricordata pel rame, ma senza determinazione per la quantità di nichelio, la CXCIX con NiO = 0,65 e la CCVI con NiO = 0,21, mentre la nostra ci diede NiO = 0,15. Complessivamente quindi una sola comprenderebbe i due metalli, come la nostra actinolite, cioè l'analisi I, che si riferisce ad anfiboli del Granducato di Baden, levati da una fonolite dell'Hohenkrähen (<sup>2</sup>) e che quindi non possiamo paragonare col nostro anfibolo, che si trova in formazioni prepaleozoiche, sebbene il Kaisersthal m'abbia condotto alla scoperta per la Sardegna della *picotite* e di altre specie minerali semplicemente per analogia colle formazioni di quella contrada; ma pel caso nostro non possiamo fare il confronto dell'anfibolo di M. Plebi con quello badese, anche per essere riuscite infruttuose per la nostra actinolite le ricerche del cobalto,

(<sup>1</sup>) *Handbuch der Mineralogie. Zweiter Band. Silicate und Titanate.* Leipzig, 1897, pp. 1179-1271.

(<sup>2</sup>) Hintze, op. cit., pag. 1205.



dello zinco, dello stagno, dell'antimonio e del piombo, contenuti nell'analisi I dell'Hintze.

L'anfibolo dell'analisi CXCIX corrisponde alla *Kupfferite* di Koksharov nell'Ural e di tante altre località russe: essa sarebbe la specie d'anfibolo più ricca in magnesia, essendo nientemeno in essa  $MgO = 30,88$ , e comprendendo col nichelio anche l'acido cromico ( $Cr_2O_3 = 1,21$ ): è di color verde smeraldo, come la nostra actinolite, che però non comprende acido cromico; e sebbene sia stata trovata la *Kupfferite* in aggregati cristallini anche nel granito, pure è specie che generalmente si rinviene nei calcari, che non sappiamo però a quale età appartengano e quindi non possiamo permetterci di confrontare colla nostra actinolite.

Pure l'analisi CCVI si riferisce ad un anfibolo di colore dal verde smeraldo al verde erba, come il nostro; però in grani sfaldabili con *Kokscharowite* nella miniera di Cullakenee della Carolina del Nord, mescolato con corindone ed un minerale feldspatico, colla densità di 3,120; ma il nostro anfibolo non lo possiamo paragonare con questo, specialmente per la sua composizione chimica, perchè, oltre all'essere l'americano ricco in allumina, per contenerne 17,59 %, è assai meno acido del nostro, presentando solo 45,14 % di anidride silicica, più povero in ferro (3,45) ed anche in magnesia (16,69), contenendo anche quantità considerevoli di alcali e pure acido cromico, che manca nella nostra actinolite.

Non possiamo paragonare il nostro anfibolo neppure con quello dell'analisi XXXVIII dell'Hintze, contenente 0,40 di ossido di rame e derivante da formazione granito-porfirica del piccolo Kohlberg presso Follmersdorf, non lungi da Reichenstein nella Slesia, perchè i cristalli slesiani sono neri, sebbene pure presso Reichenstein stesso, in formazioni cristalline a diopside, si trovino cristalli verdi, pure mescolati con tremolite, passante al talco.

In complesso, l'actinolite sarda colla tremolite che l'accompagna, specie minerali essenzialmente alpine, legate a determinate rocce cristalline, diffuse specialmente nelle nostre Alpi occidentali e settentrionali, ha le sue maggiori analogie coll'actinolite dei giacimenti, già menzionati, di Val Malenco in Valtellina nella provincia di Sondrio. Colassù, in alcune valli laterali, come Val Brutta, Val Lanterna, Franscia e altre vallecole sopra Lanzada, piccola borgata, che insieme con Chiesa e Torre forma i popolati della stessa Val Malenco, negli schisti cristallini e particolarmente nei talcoschisti, comparisce questa actinolite verde smeraldo in abbondanza, mescolata con mica, clorite, magnetite e diverse varietà d'asbesto, alla dipendenza di potenti masse serpentinosi, che hanno offerto in quantità bellissimo amianto, che nella mia visita a M. Plebi non ho saputo trovare mai in belle fibre nelle formazioni isolane, fra le quali non rinvenni neppure tutte le altre specie minerali sopra ricordate, nè in calcari, nè in dolomie saccaroidi, che nelle lenti actinolitiche e tremolitiche isolane mancano affatto. A M. Plebi ed a Punta

d'Aspro il serpentino e la steatite sono accessori, eccezionali, mentre nella Valtellina, in Val d'Aosta, in Savoia, in Francia, nella Svizzera, e specialmente nel Canada, sono assai potentemente sviluppati. Pure nelle Alpi valtellinesi l'actinolite in aggregazioni bacillari si trova talvolta in tanta quantità da formare veri strati di schisti actinolitici ed anche grandi masse, mentre secondo me, a M. Plebi forma, colle tremoliti, semplici lenti, non vaste concentrazioni: sì, le concentrazioni di minerali anfibolici coi loro prodotti di decomposizione a M. Plebi io le ritengo ben ridotte, non molto vaste, tali insomma da non poter rappresentare un grande interesse industriale, cioè non remunerative per la lavorazione e l'estrazione dell'asbesto.

Non dobbiamo illuderci sulla ricchezza di quelle lenti anfiboliche coi minerali concomitanti accessori, e credere che in profondità o sul proseguimento degli scavi incominciati tale ricchezza si debba far maggiore, giacchè, alle volte, coll'innoltrarsi negli scavi iniziati, potrà avvenire un restringimento nella lente, che potrà poi novellamente allargarsi più avanti, dando origine ad altra od altre lenti: ma col restringimento potremo anche avere la sparizione completa della lente, contenente le varietà d'asbesto, che in grande quantità potrebbe essere certamente remunerativo.

Per me quelle lenti rappresentano un interesse puramente scientifico, ed i musei di mineralogia nazionali ed esteri potranno arricchirsi con bellissimi campioni di minerali, finora ignoti o quasi per l'isola bella.

E tale mia opinione manifestai netta ai pochi fanatici che me la richiesero: in ogni modo, sento l'obbligo di dichiarare francamente che anche in quella mia visita mi sono guardato bene dal consigliare la continuazione dei lavori per la ricerca e l'estrazione dell'amianto a que' poveri terrazzani, mettendo loro le cose in chiaro secondo le mie vedute, pur convinto di fare opera vana.

Fra i tanti malanni che affliggono la disgraziata Sardegna, questa sirena del Mediterraneo, questa terra delle sorprese, da parecchi anni è diventata endemica la malattia delle miniere, ed il povero sardo, ribelle per natura alle scienze naturali e specialmente alla Mineralogia ed alla Geologia, crede ciecamente a chi lo segue, lo seconda, quando non lo animi ancora nei suoi sogni fantastici di tesori sotterranei: illuso da qualche briccone di mestiere, invita un ingegnere, magari direttore od ex-direttore di miniere, un professore che passa per la grande in fatto di mineralogia, un supposto luminare delle scienze geologiche qualunque, ecc., a visitare la sua cosiddetta miniera, i suoi immaginari punti mineralogici; il misero illuso tratta principescamente i suoi visitatori con lauto pranzo, nel quale non mancano il tradizionale porchetto e la celebrata malvasia; e felice, se lo si lusinga nelle sue idee di ricchezze pei minerali nascosti nelle viscere della terra, proclama sempre dio colui, che per la sua visita gli chiede la somma maggiore (alle volte parecchie centinaia di lire, che gli snocciola subito), tenendo poco conto del giudizio

del visitatore, che pel suo incomodo s'accontenta di qualche centinaio di lire, e non tenendo poi conto alcuno del parere di colui, il quale, compassionandolo e cercando distruggere le illusioni nel disgraziato, si guarda bene dal domandare a lui compenso alcuno per la sua visita.

Ed a questo proposito non posso qui tacere, anzi mi gode l'animo di manifestarlo pubblicamente, che, dacchè mi trovo nell'isola bella, prima per alcuni anni a Sassari e poi qui a Cagliari, ho dato migliaia e migliaia di pareri e di consigli in fatto di minerali e di rocce; ho fornito centinaia e centinaia di analisi qualitative ed anche quantitative; ho fatto moltissime visite a giacimenti di minerali d'argento, di rame, di piombo, di zinco, di nichelio, di cobalto, di antimonio, di ferro, di manganese, ecc., ma non ho mai chiesto, nè accettato un solo centesimo da nessuno: pur troppo, invece, molte volte ho avuto il dolore, ripassando per luoghi visitati vari anni prima, d'incontrarmi con poveri sardi, che da me avevano sentito franca la mia parola, e di udire ripetermi: « *Oh, avessimo ascoltato voi nella visita fatta alla nostra miniera! avremmo ora qualche migliaio di lire e non sarebbe consumata anche la dote della povera moglie!* ». E questa dolorosa verità mi tocca sentire ancora oggi, e non raramente, nelle mie escursioni per l'isola bella.

**Geologia.** — *Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna.* Nota dell'ing. dott. M. TARICCO, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Nelle arenarie che costituiscono una delle zone più caratteristiche del Cambriano nell'Iglesiente ho notato due anni fa lungo la strada che dall'Arco di Genna Bogai (a circa metà strada da Iglesias a Flumini) conduce a Grugua e a poche centinaia di metri da quest'ultima località una larga placca arenacea con grosse tracce fossilifere relativamente ben conservate, ma a me perfettamente sconosciute; ne trassi qualche pezzo che più tardi inviai al prof. Parona, il quale vi ravvisò una forma di *Eophyton* (cfr. tav. LXXV, Haug, *Traité de Géol.*, 1901-1911). Non ho potuto mantenere la promessa fattagli di inviare altro buon materiale, essendo rare le occasioni che mi si presentano di poter fare qualche ricerca un po' lontano da Iglesias; ho tuttavia trovato altri esemplari meno belli in due punti a Canalgrande e cioè sul versante occidentale dell'altura di Punta Pintau, poco a monte delle case della miniera, e alla Grotta di Canalgrande, località famosa per ricchezza di fossili illustrati dal Meneghini e dal Bornemann; in quest'ultima località le tracce di *Eophyton* sono assai schiacciate, ma le onde del mare le mettono abbastanza bene in evidenza.



Tracce dubbie rinvenni a Cala Domestica alla confluenza del Gutturu Cardaxiu col Gutturu Sartu e in quest'ultimo sotto P. sa Gloria.

All'Arco di Genna Bogai sono pure frequenti le tracce di *Eophyton*; esse sono però assai mal conservate, erose o ripiene di materiale polverulento limonitico.

Resti migliori ho raccolto a circa due chilometri a S.S.E. di Iglesias, nelle arenarie che coprono i calcari della miniera di Campopisano; quivi, sulla collina fra C. Armosini e C. Pilia (q. 199) in R. Crucueddu le arenarie contengono anche altre tracce fossilifere, verosimilmente di frammenti di grandi forme di *Crusiana* <sup>(1)</sup>; alle arenarie si accompagnano scisti ricchi di *Palaeospongia prisca* Born., fossile assai comune nel Cambriano dell'Iglesiente. Qualche traccia di *Eophyton* si ha pure sull'altura posta a sud di Case Castangia nei dintorni di Campera, in banchi arenacei verticali diretti quasi E-O.

Ricordo infine che discreti esemplari senza determinazione ho notato nel Museo Geologico di Roma, raccolti a metà salita del Gutturu Sorgiu tra Nebida e San Pietro, se ben ricordo, dal prof. De Angelis d'Ossat. Quivi lo scrivente fece recentemente larga messe di *Eophyton* in un banco arenaceo-quarzifico quasi verticale diretto NNO-SSE affiorante visibilmente alla confluenza del canale Sa Ruixina col Gutturu Sorgiu (nelle carte topografiche segnato Can.le di Cuccu Aspu) presso la quota 352.

Le località fossilifere finora citate sono poste nelle vicinanze del contatto tra il calcare metallifero e le arenarie, ad eccezione di quella di Serra Bogai che, stando alla carta geologica dell'Iglesiente, ne dista poco più di un chilometro. Non ho notato altre tracce analoghe in altri punti della Sardegna.

Maggiore importanza per la geologia della Sardegna credo debba avere la scoperta di un altro fossile nuovo. Ne ho trovato i primi esemplari, costituiti da macchie giallognole a contorni regolari ellittici o circolari di circa un centimetro di diametro in scisti verdognoli compatti diretti a NO-SE con pendenza a NE che compaiono a sud del Castello di s'Acqua Frida, sulla sinistra e a poche centinaia di metri dalla strada Siliqua-Santadi. dove essa, dopo aver attraversato l'ampia vallata Iglesias-Decimo, comincia a risalirne il fianco destro.

Ho in seguito notato le stesse tracce giallognole nella vallata di Cabitza, già nota per la sua fauna a *Paradoxides* ecc., studiata dal Pompecky e da questo paragonata a quella, pure a *Paradoxides*, della Scandinavia, della Francia del Sud, della Spagna e dell'America del Nord. Gli esemplari migliori furono trovati nelle discariche delle trincee della ferrovia

<sup>(1)</sup> Già Meneghini (Atti Soc. Tosc. 1883) e Bornemann (Nova Acta Acad. C. L. C. Germ. Nat. Cur., t. 51, 1887) hanno trattato delle *Crusianae* di Sardegna.

poste nei dintorni della stazione di Cabitza, in scisti verdastrì-giallognoli a grossi banchi, a separazione scagliosa-subconcoideale assai facile nel materiale esposto agli agenti atmosferici. Ho trovato campioni in posto nella profonda trincea posta a qualche decina di metri dalla stazione di Cabitza andando verso Iglesias. Quivi esse si accompagnano ad altre tracce organiche. Sono rilievi nastriformi larghi circa 1 cent. con rialzo mediano a guisa di cordoncino e decorrenti lungo certe irregolari impronte rossastre, che spiccavano sul fondo verdiccio dello scisto. Al prof. Parona non pare che si possano interpretare come *Bilobites*, ed egli ricorda che A. Schenk *Paléophytol.* (in Zittel, *Traité de Paléont.* 1891, pag. 51), a proposito del gen. *Arihrophycus* del Silurico più antico, avvertì di possederne una forma proveniente dagli scisti micacei verdi della Sardegna. — Gli scisti della trincea sono diretti NNO-SSE con forte pendenza ad est. Ad essi si appoggiano successivamente i calcoscisti, il calcare metallifero e le arenarie <sup>(1)</sup> con altri scisti. Gli scisti della trincea, per lo più in grossi banchi compatti, sono qua e là attraversati in perfetta concordanza colla stratificazione da sottili zone grossolanamente cariate da vuoti irregolari dendroidi di 2-3 centimetri di diametro medio, talvolta riempiti di materiale argilloso, nerastro o biancastro, che ricordano da vicino gli scisti ad *Archaeocyathus* e a *Coscinocyathus* studiati dal Bornemann.

Più tardi ritrovai le impronte giallognole nel Salto di Oridda e — cioè — lungo la valletta del torrente Crucueu, in scisti diretti NE-SO, immersione a SO, sottostanti a calcoscisti e al calcare metallifero, in giacitura quindi identica a quella di Cabitza.

Poco tempo dopo trovai le stesse tracce ad est di Villasalto nel Gerrei, tra Bruncu Bullai e Bruncu Coettu, negli scisti già ritenuti huroniani o siluriani dagli studiosi che si occuparono della geologia del Gerrei o della Miniera Su Suergiu. Tali scisti vengono a contatto discordante cogli scisti neri a *Monograthus* e calcari-scistosi del Gotlandiano e con calcari del Devoniano, come ho riferito recentemente nel Bollettino della Società Geologica.

A questo punto parendomi l'accertamento delle stesse tracce in punti così lontani di grande interesse, mandai i campioni anche questa volta al prof. Parona; e con vivissima soddisfazione appresi trattarsi, per quanto si può giudicare dall'imperfetto stato di conservazione, di *Oldhamia* (cfr. *Oldh. radiata* Forb.); impronte problematiche, attribuite a idrozoi, o interpretate come increspature meccaniche alla superficie degli scisti, ma caratteristiche.

(<sup>1</sup>) In un campione di arenaria si osservano dei corpi, che secondo il prof. Parona possono essere confrontati collo *Scolithus Defrenoyi* (Rou.) (J. F. N. Delgado, *Ét. sur les Bilobites et autres fossiles des quartzites de la base du Syst. Silurique du Portugal*. Travaux géol. de Portug., 1886, pag. 80, tavv. 32 e 33).

In seguito ebbi la ventura di trovare ancora tracce delle supposte *Oldhamiae* negli scisti posti a qualche centinaio di metri a nord del Tacco Ortuabis, al confine tra Aritzo e Meana Sardo. Queste tracce sono le meno chiare, anche perchè gli scisti che le contengono sono più o meno metamorfizzati e cristallini e spesso nodulosi. La località è a OSO e a non più di quattro chilometri dagli scisti a *Monograptus* di R. Piscia Quaddu (Gadoni).

Recentemente ho trovato le stesse tracce di *Oldhamia* conservate come quelle di Siliqua, Cabitza e Villasalto alla Miniera di M. Onixeddu - M. Oi (Gonnesa) sul piazzale della Casa di amministrazione; anche qui agli scisti ad *Oldhamia* seguono i calcoscisti, e quindi il metallifero e le arenarie, in serie perfettamente uguale a quella di Cabitza, di cui la serie di M. Onixeddu con tutta verosimiglianza è l'estensione a SO.

Non è mio intendimento affrontare per ora il problema tettonico dell'Iglesiente; ma assai verosimile e logica mi pare l'interpretazione, che pone alla base gli scisti a *Paradoxides* e ad *Oldhamia* di Cabitza e quindi in ordine ascendente i calcoscisti, il *metallifero* e le arenarie, sempre rimanendo nel Cambriano.

Questo piano si estende poi indubbiamente per estese zone nel Sulcitano; oltre che nella località ad *Oldhamia* posta presso il Castello di Siliqua, il Cambriano è rappresentato a Santa Bra (Santadi) da calcari oolitici trovati dal collega ing. A. Busachi, e nel comune di Serbariu da una caratteristica serie trovata dallo scrivente. Partendo dai casolari di Cannas e risalendo la valletta omonima, si incontrano dapprima scisti violacei, poi quarziti invece di calcoscisti, sostituzione che si nota pure nella stessa vallata di Cabitza verso San Giovanni e alla Grotta di Domusnovas, ma sulla quale è per ora prudente il riserbo; vengono in seguito i calcari del metallifero diretti N-S e poco prima di arrivare sotto la punta di Niu s'Achili il caratteristico complesso di scisti a *Palaeospongia*, di calcari oolitici, di calcari ad *Archaeocyathus* e di arenarie, che non lascia il più tenue dubbio sulla sua identificazione con quello dell'Iglesiente.

Concludendo e riassumendo anche qualche dato non accennato nella presente Nota, il Cambriano ha in Sardegna uno sviluppo ben maggiore di quello fino ad ora ammesso.

Nella Nurra oltre ai fossili di M. Bainzu Melinu che, sia pure con riserva, farebbero ritenere una parte degli scisti come appartenenti alla zona superiore del Cambriano iglesiente, ciò che spero potrà in seguito confermare lo studio di fossili che ho trovato a Porto Lampiano (<sup>1</sup>), in parte assai

(<sup>1</sup>) A Porto Lampiano raccolsi parecchi campioni di scisti con traccie fucoidiformi, ed in una di queste il prof. Parona riconobbe una forma strettamente somigliante al *Palaeophycus plumosus* Whitf. del Potsdamiano (Cambriano sup.). (Geology of Wisconsin-Survey of 1873-79, vol. IV (1882), pag. 169, tav. I, fig. 1).



diversi e un po' meglio conservati di quelli di Bainzu Melinu, si trovano le note rocce oolitiche ferrifere (P. Lampiano, la Colti, M. Canaglia, M. Bainzu Melinu, M. Trudda e Gioli) che richiamano suggestivamente (e del confronto spero di occuparmi più tardi) le rocce oolitiche calcaree e quarzitiche frequentissime nel Cambriano dell'Iglesiente (M. Altare, Campera: in più punti, tra Porta Gesù e Porta Is Coris in vistoso banco, sotto Punta Craccadroxiu poco a monte del serbatoio d'Iglesias, presso C. Cabiddu, Gennarta, in numerosi punti lungo il R. Canonica tra il ponte della provinciale e la sorgente s'Acqua Frida, lungo la strada per Marganai presso la Dispensa Boldetti, Canalgrande, Cala Domestica, Cuccu Egaiu di Gonnesa, Gutturu Sorgiu ad est e poco lontano dai banchi ad *Eophyton* Val Matoppa ecc. ecc.).

Nella Barbagia si hanno scisti verdi-giallastri ad *Oldhamia* e nel Gerrei scisti verdi-giallastri ad *Oldhamia* — ed arenarie (Miniera Su Suergiu) che verosimilmente corrispondono a quelle dell'Iglesiente.

Nel Sulcis, oltre agli scisti ad *Oldhamia* e presso Siliqua, rappresentano il Cambriano i calcari oolitici presso Santadi, la serie calcare metallifero-arenarie e scisti fossiliferi della valle di Cannas.

Nell'Iglesiente il Cambriano comprende assai verosimilmente gran parte della zona meridionale della carta geologica unita all'opera dello Zoppi e cioè, limitandomi ad accennare a località da me viste, nuove o non: *a*) buona parte della vallata di Cabitza con scisti a *Paradoxides* e ad *Oldhamia*; parte di quelli dell'Oridda e quelli di M. Onixeddu ad *Oldhamia*; *b*) i calcoscisti (Vallata di Cabitza-M. Poni); *c*) il calcare metallifero (M. Poni, Buggerru, Marganai, San Giorgio, San Giovanni e parte almeno delle isole calcaree del Sulcis (Serbariu)); *d*) gli scisti a *Palaeospongia* (Canalgrande, Grugua, Campera, Bon Camino, R. is Lois presso M. Altare, Gennarta, collina ad est di Campopisano, strada per Marganai allo svolto sotto Conca Ollastus); gli scisti a *Lingula* (Canalgrande, strada per Marganai nel punto ora detto); gli scisti a trilobiti (grotta di Canalgrande); *e*) calcari e quarziti oolitici delle località già dette; *f*) calcari e scisti ad *Archaeocyathus* e *Coscinocyathus* (San Pietro di Masua e vicina Val Matoppa, valletta a nord di Cuccu Egaiu a Gonnesa, R. Bingiargia e tra Porta Gesù e Porta Is Coris con calcari oolitici a NO di Iglesias, Val Canonica — lungo l'acquedotto di Iglesias, M. Sebera e C. Fratelli — lungo la strada Iglesias-Flumini, Fonte Calomba lungo la strada dell'arco di Genna Bogai a Grugua, Cabitza (?); *g*) e in fine le arenarie a trilobiti (Campo Pisano, Canalgrande, Cala Domestica (?), Gutturu Sartu) e ad *Eophyton* (Grugua, Canalgrande, Genna Bogai, Campopisano, Cala Domestica (?), Gutturu Sartu (?) sotto P. sa Gloria, Gutturu Sorgiu, Campera).

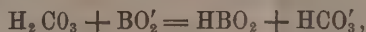
Gli strati *a*, *b*, *c*, sono in ordine ascendente; su quelli da *d* ad *f* non ho elementi sufficienti, dovendo accontentarmi di quelli che mi si offrono,

pur essendo molti quelli che occorrerebbe ricercare; si può osservare che gli strati *d* e *g* pare si presentino di preferenza al contatto col metallifero e che gli *e* ed *f* si accompagnano spesso a piccole distanze fra loro ed hanno speciale importanza per lo studio della tettonica, data la facilità con cui si possono riconoscere e la loro frequenza, dimostrata quest'ultima dal numero delle località citate, la maggior parte delle quali è nuova, e di quelle che le pubblicazioni di varî autori sull'Iglesiente possono somministrare.

**Chimica-fisica.** — *Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di F. AGENO, presentata dal Socio R. NASINI.

E. Schweizer <sup>(2)</sup>, studiando il comportamento del borace verso gli acidi deboli, rileva come una soluzione satura a freddo di borace assorba tanta anidride carbonica, quanto basta per trasformare la soda corrispondente in bicarbonato, e come una tale soluzione reagisca debolmente acida e, per evaporazione o trattamento con un acido più forte, sviluppi anidride carbonica in abbondanza. D'altra parte nel processo usuale di fabbricazione del borace si tratta il carbonato sodico con acido borico in quantità calcolata e si elimina col riscaldamento l'anidride carbonica. La reazione è dunque invertibile, e la posizione di equilibrio dipende soprattutto dalla temperatura e dalla concentrazione dell'anidride carbonica. Presenta inoltre speciale interesse, perchè sono stati escogitati alcuni processi per la fabbricazione della soda, fondati appunto sull'uso del borace <sup>(3)</sup>, e soprattutto per esperienze tecniche che il prof. Nasini ha fatto intraprendere.

L'equazione che regola la ripartizione della soda caustica fra i due acidi è la seguente:



quando la soluzione sia satura di anidride carbonica per modo che si formi solo del bicarbonato.

La costante

$$K = \frac{(\text{HCO}'_3)(\text{HBO}_2)}{(\text{BO}'_2)(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{k_1}{k_2}$$

vien data dal rapporto delle costanti di dissociazione dei due acidi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> Jahres. Ber., 1850, pag. 257.

<sup>(3)</sup> Lunge, *Handbuch der Soda-industrie*, III vol., pag. 165.

Per l'acido carbonico si ha, a  $18^{\circ}$ ,  $k_1 = 3,04 \times 10^{-7}$ ; per l'acido borico, pure a  $18^{\circ}$ ,  $1,7 \times 10^{-9}$ . Quindi tale rapporto dovrebbe essere teoricamente uguale a  $\frac{3,04 \times 10^{-7}}{1,7 \times 10^{-9}} = 178$ .

Però già a priori ci si deve aspettare che il rapporto determinato sperimentalmente risulti ben diverso dal rapporto teorico. L'acido borico infatti ha estrema tendenza a formare anioni molto complessi, dotati quindi di una elettroaffinità notevolmente maggiore. Auerbach <sup>(1)</sup>, studiando la ripartizione della soda fra acido borico e acido arsenioso, ha già messo in rilievo che l'acido borico manifesta un'energia assai superiore a quella prevista dalla sua costante di dissociazione, e che tale comportamento va indubbiamente ascrivito alla formazione di complessi. Ad analoghe conclusioni giunge Mac Lauchlan <sup>(2)</sup> nella ripartizione fra acido borico e acido solfidrico.

Le esperienze qui riportate, si riferiscono solo alla temperatura di  $25^{\circ}$ ; però per una conoscenza esatta della reazione presa in esame è necessario ricercare come si sposti l'equilibrio colla temperatura: quindi i dati finora ottenuti servono solo d'orientamento e come punto di partenza per ricerche ulteriori.

Con un dispositivo analogo nelle linee essenziali a quello che si adopera comunemente per le solubilità dei gas, e che sarà descritto in altra Nota, si determinò la quantità di anidride carbonica disciolta da un volume noto di soluzione di acido borico e borace a titolo determinato. Nella prima serie di esperienze la soluzione fu mantenuta satura di acido borico per avere una concentrazione costante in acido borico libero. Come acido carbonico libero si considerò quello disciolto alla stessa temperatura e pressione da un egual volume di acqua distillata: quindi la sua concentrazione, a pressione costante, era pure costante. La differenza fra questo e l'acido carbonico totale si riguardò come entrata in combinazione a formar bicarbonato. Indicando quindi con  $a$  la soda totale, con  $x$  quella richiesta dall'acido carbonico entrato in combinazione, con  $c$  la concentrazione totale dell'acido carbonico, siccome la concentrazione dell'acido borico in soluzione satura è 0,90 grammimolecole in un litro, si ha:

$$K = \frac{x \times 0,90}{(a - x)(c - x)}.$$

Tutte le concentrazioni sono date su equivalenti per litro.

<sup>(1)</sup> Zeit. f. anorg. Chem. 37, 353.

<sup>(2)</sup> Zeit. f. phys. Chem. 44, 600, 1903.

Volume di soluzione assorbente c. c.	Pressione in mm.	Soda totale <i>a</i>	Acido borico totale	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> libero <i>c — x</i>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> combinato <i>x</i>	<i>k</i>
31.7	765	0.070	1.200	0.0342	0.0058	2.37
32.2	765	0.175	1.680	0.0340	0.0120	1.95
31.2	765	0.254	1.985	0.0341	0.0140	1.54
31.2	762	0.510	3.000	0.0413	0.0190	0.843
31.7	762	0.990	4.820	0.0340	0.030	0.827

La costante K, oltre che essere enormemente inferiore al valore teorico, va diminuendo man mano che aumenta la soda. Come una delle cause deve plausibilmente riguardarsi in primo luogo la variazione di solubilità della anidride carbonica, per la presenza così del borato come del bicarbonato; dalla formula si scorge subito che un errore nella determinazione di (*c — x*) influisce enormemente sul valore del costante K. Tale presumibile causa va studiata determinando la variazione di solubilità di CO<sub>2</sub> per azione di bicarbonato, o di altri sali di sodio. In secondo luogo si potrebbe ricercare la ragione della variazione di K, nell'aumentare della concentrazione dei poliborati, coll'aumentare della concentrazione totale della soda.

Questo è reso plausibile già dalle esperienze di Christoff (1) il quale trova che la reazione fra borace e acido carbonico è tanto più incompleta, quanto più concentrata è la soluzione di borace. I suoi dati non permettono però di calcolare il coefficiente di ripartizione. L'influenza della concentrazione in soda è messa bene in rilievo dalle seguenti nostre esperienze:

Una soluzione satura di borace, 0,34 normale, ma senza borace solido come corpo di fondo, fu saturata di anidride carbonica alla pressione di 763 e alla temperatura di 25°. Il rapporto  $\frac{(\text{HCO}_3')}{(\text{BO}_2')}$  fu trovato uguale a 2,27.

La stessa soluzione, ma con borace come corpo di fondo, fu saturata con anidride carbonica nelle stesse condizioni. L'alcalinità salì a 0,932 normale, e il rapporto  $\frac{(\text{HCO}_3')}{(\text{BO}_2')}$  fu trovato uguale a 1,7.

Dunque nella prima esperienza il 67,7% di soda in soluzione fu trasformata in bicarbonato, mentre nella seconda solo il 63,5%.

Inoltre il coefficiente di ripartizione si sposta notevolmente con la temperatura: da prove per ora d'indole qualitativa si deduce che a bassa temperatura si forma bicarbonato in proporzione più notevole che non ad alte temperature.

Le esperienze ora in corso tendono a stabilire la dipendenza del coefficiente di ripartizione da tutte queste cause, come pure a determinare la natura degli anioni complessi poliborici che si formano.

(1) Zeit. f. phys. Chem. 53. 336, 1905.



Chimica. — *La supposta complessità del tellurio*. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico*. Nota di G. PELLINI e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

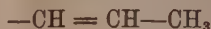
Chimica. — *Isomeria negli eteri del diisoeugenolo* <sup>(1)</sup>. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Corrisp. G. PERATONER.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> sul diisoeugenolo mettevo in rilievo il fatto che l'etere dietilico del diisoeugenolo da me preparato in modo diverso da quello già conosciuto non coincide col polimero che Wassermann <sup>(3)</sup> ha ottenuto per la prima volta frazionando in modo conveniente l'etere etilico dell'eugenolo. Nella mia Nota dianzi ricordata ponevo la questione di una possibile isomeria nel dietildiisoeugenolo ragionando nel modo seguente:

Il diisoeugenolo è, com'è noto, un polimero dell'isoeugenolo e questo alla sua volta deriva dall'eugenolo per riscaldamento con potassa. La differenza nel comportamento chimico e fisico tra l'eugenolo e l'isoeugenolo è da attribuirsi alla catena non satura che in essi è presente in una identica posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti nell'anello benzoico: la catena propenilica



nell'eugenolo e la catena allilica



nell'isoeugenolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

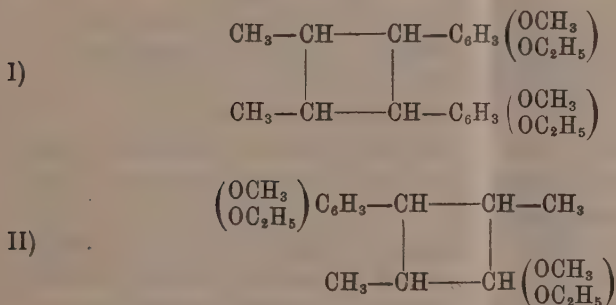
<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It., XXXIX (1909) (I), pag. 131.

<sup>(3)</sup> Annalen, 179, pag. 175.

Si conoscono oramai moltissime reazioni differenziali tra i due tipi di composti.

Specialmente interessante è il fatto che l'esperienza ha costantemente confermato, per cui il primo tipo a catena propenilica non ha tendenza a polimerizzarsi, mentre tale proprietà occorre quasi sempre nei composti a catena allilica. Tale comportamento avvalorava l'ipotesi che la polimerizzazione osservata dal Wassermann, nella quale dall'etileugenolo si passa a un composto con molecola doppia, è preceduta assai probabilmente da una isomerizzazione della molecola dell'eugenolo in quella dell'isoeugenolo. Il polimero di Wassermann si dovrebbe allora interpretare come un dietildiisoeugenolo isomero di struttura del dietildiisoeugenolo da me preparato per altra via e dal quale si distingue nettamente.

L'isomeria si può spiegare mediante i seguenti schemi:



Se invece si volesse ammettere che la proprietà di polimerizzarsi può spettare anche ai composti a catena propenilica (ipotesi contraddetta dai fatti) allora bisognerebbe attribuire al polimero di Wassermann una formola analoga ad una qualsiasi delle precedenti ma con l'anello tetrametilenico formato con le due coppie di atomi più lontani, nelle catene laterali, dai nuclei benzenici.

In questa Nota io ho studiato meglio i due eteri che sono da riguardarsi, con molta probabilità, come due isomeri di struttura. Il polimero di Wassermann, oltre che nel modo indicato da questo sperimentatore, l'ho preparato anche riscaldando a bagno di lega l'etileugenolo puro: in tutti i due processi di preparazione il polimero ha un punto di fusione più elevato di quello indicato da Wassermann. Sfortunatamente la resa della polimerizzazione è molto scarsa: col riscaldamento dell'etileugenolo puro la resa è molto superiore a quella realizzabile col metodo di Wassermann ma è sempre piccola in valore assoluto.

L'altro etere che è verosimilmente isomero di struttura con il polimero di Wassermann si ottiene invece partendo o dall'etilisoeugenolo e polimeriz-

zando questo con corrente di acido cloridrico secco o dal diisoeugenolo mediante eterificazione. In queste preparazioni compare sempre con le sue proprietà ben definite e distinte da quelle del polimero di Wassermann.

## PARTE SPERIMENTALE.

### Etileugenolo.

Per preparare l'etileugenolo ho impiegato gr. 50 di eugenolo sciolti in 250 cc. di idrato potassico al 10 % e l'ho fatti reagire con 40 cc. di solfato etilico. Per facilitare la soluzione dell'eugenato potassico è bene aggiungere 200 cc. di acqua all'eugenolo prima di trattarlo con la potassa. Il miscuglio si agita vivamente per due o tre ore: indi si esaurisce la reazione riscaldandolo a bagno-maria. Alla superficie del liquido compare uno strato oleoso giallastro che galleggia finchè la soluzione acquosa alcalina ha una certa densità ma che precipita al fondo del recipiente quando si lava con molta acqua. Ho estratto in seguito con etere lavando ripetutamente con potassa e con acqua.

L'estratto eterico è stato seccato con cloruro di calcio fuso. Filtrando e distillando l'etere etilico rimane indietro un olio giallo-rossastro che si purifica per distillazione frazionata.

Tra 254° e 255° passa l'etileugenolo: quando nel palloncino è restata solo una piccola quantità di sostanza il termometro s'innalza ancora fino a 260 mentre la distillazione prosegue. La porzione 254-255° deve essere ridistillata ancora due o tre volte finchè la si ottiene completamente incolore. Dell'etileugenolo così ottenuto, che è una sostanza incolore e di gradevole odore aromatica è stata fatta l'analisi.

Sostanza gr. 0,4001: CO<sub>2</sub> gr. 1,1010; H<sub>2</sub>O gr. 0,2901.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,0	8,3

Il peso specifico dell'olio è alquanto maggiore dell'acqua: a 0° è 1,0260. È quasi insolubile nell'acqua. È insolubile negli idrati, e nei carbonati alcalini e negli acidi inorganici diluiti. Si scioglie facilmente nell'acido acetico, etere, alcool, benzolo. Tenuto in essiccatore ad acido solforico si colora lentamente in giallo: esposto in boccetta a tappo smerigliato all'azione della luce si colora ugualmente.

Nel preasare l'etileugenolo nel modo dianzi descritto bisogna aver la massima cura nel decomporre con potassa l'eccesso di solfato dietilico che non ha reagito.

### Etileugenolo (secondo Wassermann).

Wassermann ha preparato l'etileugenolo facendo agire il bromuro di etile sull'eugenato potassico. Nel ripetere questa preparazione ho sostituito soltanto con ioduro di etile il bromuro. A gr. 50 di eugenolo in un palloncino si aggiungono gr. 17 di idrato potassico sciolto in 40 cc. di acqua e gr. 33 di ioduro di etile puro. Si agita la miscela a caldo finchè si scioglie e si tiene poi all'ebollizione a bagno-maria per parecchie ore fino a far scomparire l'odore dell'ioduro d'etile.

L'etileugenolo preparato in questo secondo modo. Si ha con rendimento un po' minore ma si ottiene egualmente puro e coincide esattamente con l'altro.

### Polimero dell'etileugenolo.

Wassermann frazionando l'etileugenolo, ottenne un polimero solido dal punto di fusione 125°, cristallizzato con iscaglie e assai poco solubile nell'etere. Io ho ripetuto l'esperienza e son riuscito dopo alcuni tentativi infruttuosi ad ottenere lo stesso prodotto con un punto di fusione più alto. Ho in un saggio adoperato l'etileugenolo grezzo ottenuto per azione del solfato dietilico sull'eugenolo. Gr. 50 di etileugenolo furono sottoposti a distillazione frazionata. Raccolta a parte la porzione che distilla a bassa temperatura, quando il termometro sale a 254° si raccoglie la maggior parte di prodotto fino a che non si nota un nuovo innalzamento della colonna termometrica, che raggiunge pian piano i 260°. Generalmente ho osservato che a questa temperatura compare nel palloncino di distillazione una specie di nebbia formata come da minutissimi cristalli. È in questo momento che conviene interrompere il riscaldamento. Il residuo è una sostanza bruna vischiosa che abbandonata a sè cristallizza dopo qualche tempo. Lavandolo ripetutamente con etere rimane indietro una piccola massa cristallizzata e giallastra che si può facilmente purificare per cristallizzazione dall'alcool ordinario. Essa si presenta cristallizzata in tavolette romboidali e spesso con due spigoli opposti smussati: ha un punto di fusione di 140°. Insolubile in acqua, in idrato alcalino, si scioglie invece assai bene nel cloroformio. È da notarsi che a differenza del dietildiisoeugenolo è assai poco solubile in etere, in benzolo e nell'acido acetico.

Del prodotto purificato con gran cura fu fatta una analisi:

Sostanza gr. 0,3450; CO<sub>2</sub> gr. 75,0; H<sub>2</sub>O gr. 0,2550.

Trovato %		Calcolato per (C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,2	8,3



In un'altra prova fatta, invece di adoperare l'etileugenolo grezzo, ho preso dell'etere già purificato per ripetute distillazioni: anche in questo caso si ha lo stesso polimero fondente a 140°.

La resa in polimero è sempre molto scarsa. In tubi chiusi a temperature varie (150°, 170°, 200°, 240°) e per diversi giorni non si ha traccia di polimero operando sull'etileugenolo. Unendo a questo acido cloridrico concentrato o cloruro di zinco e operando in condizioni svariate il risultato è sempre negativo. L'unico modo che assicura un rendimento discreto è di riscaldare direttamente l'etileugenolo.

Bisogna anzitutto procurarsi l'etileugenolo puro ridistillando il prodotto grezzo. Gr. 50 di etileugenolo secco si riscaldano in un palloncino a ricadere a bagno di lega finchè la temperatura del bagno abbia raggiunto i 270 gradi circa. Interrompendo il riscaldamento dopo tre ore e lasciando raffreddare il palloncino non si osserva la formazione del polimero; l'olio però appare più denso. Riscaldando ancora la densità dell'etileugenolo aumenta sempre tanto che non bolle più; dopo altre 12 ore si è nuovamente interrotto il riscaldamento. Col raffreddamento il contenuto del palloncino si rapprende in una massa cristallina. Si è formato il polimero che si può separare dal magma cristallino per lavaggio con etere, dove si scioglie l'etileugenolo inalterato. La parte insolubile è bianca, cristallizzata e pesa gr. 6,5. Il rendimento è quindi del 13%. Ha forma romboidale e talora con due spigoli opposti smezzati in modo da avere un contorno quasi ellittico. Il punto di fusione è a 140° e coincide perfettamente per le sue proprietà con quello preparato seguendo le istruzioni di Wassermann.

#### Azione del bromo sul polimero.

A gr. 5 di polimero in soluzione cloroformica si aggiunge goccia a goccia un piccolo eccesso di bromo (calcolato per due atomi) e si raffredda con ghiaccio e sale. Il bromo è assorbito prontamente e in ultimo il liquido si colora in giallo. Facendo evaporare dopo 10 ore la soluzione si ha abbondante sviluppo di acido bromidrico: rimane indietro una sostanza peciosa, che si lava con acqua. Questa è solubile in etere ma non tende a cristallizzare: contiene bromo ed è bianco-giallastra.

#### Dietildiisoeugenolo.

Questo prodotto è stato già descritto in una noticina precedente<sup>(1)</sup>: si presenta come una sostanza bianca in aghi prismatici fondenti a 129-130°, solubile in alcool, etere, acido acetico e benzolo.

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. It., 39 (1909), 131.

Come è stato detto nella parte generale questo composto è verosimilmente da riguardarsi come isomero di struttura del polimero di Wassermann.

### Monobromodietildiisoeugenolo.

Gr. 7 di dietildiisoeugenolo si sciolgono in etere secco in una boccetta immersa in un miscuglio di ghiaccio e sale e si aggiungono gr. 2 di bromo sciolti nello stesso solvente a piccole porzioni. La soluzione dopo un po' si colora in giallo-rosso e dopo una notte di riposo sviluppa vapori acidi: evaporando il solvente si depongono dei cristalli mischiati a una sostanza rossa oleosa, che si rapprende anch'essa in una massa friabile. Il prodotto cristallizzato dall'alcool e poi dall'etere è in cristalli romboedrici giallo-verdi fondenti a 118°.

Sostanza gr. 0,2090; CO<sub>2</sub> gr. 0,4758; H<sub>2</sub>O gr. 0,1373.

" " 0,3343; Br gr. 0,0592.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Br
C	62,1	62,2
H	7,2	6,6
Br	17,1	17,2

Il composto è insolubile in acqua, in potassa: si scioglie nei solventi organici

Il polimero dell'etileugenolo e il dietildiisoeugenolo sono, come risulta dai fatti precedenti, due sostanze assolutamente distinte. Essi si differenziano principalmente perchè:

a) il 1° è pochissimo solubile in etere e in cloroformio, il 2° è in essi solubilissimo;

b) il 1° fonde a 140° con forme romboidali e spesso ad angoli smussati: il 2° fonde a 129-130° ed è in aghi prismatici;

c) il 1° dà col bromo un prodotto tutto diverso da quello che fornisce il secondo.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatiche* <sup>(1)</sup>. Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

L'azione solvente del citrato ammonico sopra i fosfati alcalino-terrosi e l'impedita precipitazione di detti fosfati sciolti in acidi per aggiunta di ammoniaca, rendono molto verosimile, anche senza il sussidio di speciali indagini fisico-chimiche, l'ipotesi che si formino sali complessi, con scomparsa o diminuzione dei cationi alcalino-terrosi e degli anioni  $\text{PO}_4$ .

Su tale argomento ho eseguito alcune ricerche <sup>(2)</sup>, non solo allo scopo di provare la formazione di anioni complessi, ma di studiare la costituzione di questi. Da tali ricerche conclusi che, per es., nelle soluzioni di fosfato bibaritico in citrato ammonico, tanto Ba che  $\text{PO}_4$  facevano parte di un medesimo anione complesso, tanto che un eccesso di ioni Ba, facendo diminuire ancora la parziale dissociazione dell'anione stesso, rendeva impossibile la precipitazione di  $\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$ . Notai pure che nelle soluzioni citrofosfatiche, in determinate condizioni, sì debole era la concentrazione degli ioni Ba o Ca da raggiungere appena, con ioni  $\text{SO}_4$  o  $\text{C}_2\text{O}_4$ , non in eccesso, i piccolissimi prodotti di solubilità di  $\text{BaSO}_4$  o  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Su tali interessanti questioni ha intrapreso una serie di ricerche il Pratolongo, il quale in una prima Nota <sup>(3)</sup> studia, col sussidio della crioscopia, le soluzioni citro-fosfatiche. Da tali ricerche conclude, pure facendo delle riserve e proponendosi di completare lo studio con misure di conducibilità elettrica, che i dati ottenuti confermano l'ipotesi di una doppia decomposizione già sostenuta da Grupe e Tollens <sup>(4)</sup> e non portano invece conferma alcuna alle vedute già espresse da Herzfeld e Feuerlein <sup>(5)</sup> e recentemente riprese da Barillè <sup>(6)</sup> e dallo scrivente <sup>(7)</sup>, sulla formazione di ioni complessi.

Ora è facile accorgersi che, facendo una tale affermazione, il Pratolongo è caduto in uno strano equivoco. Il lavoro di Herzfeld e Feuerlein rimonta al 1881, e quindi in esso non si poteva parlare certo di ioni complessi; nel lavoro poi del Barillè, per quanto recente, si parla di sali doppi e non di

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica del R. Istituto tecnico di Viterbo.

<sup>(2)</sup> Stazioni sper. agrarie, 1910, pag. 558.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, 1<sup>o</sup> semestre 1911, pag. 812.

<sup>(4)</sup> Ber. d. Chem. Ges. 13. 1267 (1880).

<sup>(5)</sup> Zeit. Anat. Ch. 20, 191 (1881).

<sup>(6)</sup> Journal de Pharm. et Chimie (6) 27, 437.

<sup>(7)</sup> Loc. citato.

sali complessi. Quindi, o l'A. non ha letto attentamente tali Memorie, o non conosce la distinzione di sali doppi e complessi secondo la teoria della dissociazione elettrolitica.

Ma nei dati sperimentali e nell'interpretazione di essi, ben più gravi sono le inesattezze, sì da infirmare le deduzioni, sia pure condizionatamente fatte, e da pregiudicare anche i risultati che l'A. si propone di raggiungere poi colle esperienze di conducibilità destinate a completare le prime.

Mi propongo infatti di dimostrare:

1) Che nelle ricerche crioscopiche il Pratulongo è partito da un presupposto erroneo, poichè, credendo di sperimentare con soluzioni di citrato diammonico, non aveva in realtà che mescolanze di citrato diammonico e citrato triammonico con forte prevalenza di quest'ultimo.

2) Che, indipendentemente da tale errore, è inesatto che le differenze fra i dati trovati e le depressioni normali calcolabili, per le soluzioni di citrato ammonico, siano dovute prevalentemente a fenomeni idrolitici; mentre si tratta quasi esclusivamente di dissociazione elettrolitica, come è facile dimostrare anche senza esperienze di conducibilità.

3) I dati crioscopici delle soluzioni citrofosfatiche stanno a favore dell'ipotesi della formazione di sali complessi ed escludono quella della doppia decomposizione, ammessa oltre a trenta anni fa da Grupe e Tolleus, quando non era ancora possibile trovare una migliore spiegazione del comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatiche.

L'A. prepara il citrato diammonico *saturando una soluzione di acido citrico con ammoniaca fino a neutralità*. Ora, nessuno dei più comuni indicatori permette di poter ottenere in tal modo, neanche approssimativamente, del citrato diammonico. Con cartine sensibili di tornasole si raggiunge all'incirca la neutralità con equivalenti 2,85 di idrato ammonico e la reazione alcalina con 2,95, evidentemente per una leggera idrolisi. Forse l'A. ha titolato con tale mezzo, poichè i dati crioscopici coincidono approssimativamente con quelli ottenuti saturando una gr. molecola di acido citrico con gr. molecole 2,80 circa di idrato ammonico.

Ciò è provato da una serie di ricerche che mi propongo esporre nella presente Nota.

Anzitutto ho preparato soluzioni titolate di acido citrico pesando quantità determinate di acido purissimo e portando a volume. Tali soluzioni, con potassa n. e fenoltaleina mostravano un titolo un po' inferiore al prevedibile, per una leggera idrolisi, come vedremo in seguito.

Poi ho preparato a parte soluzioni titolate di ammoniaca, controllandole con acido solforico n. e tornasole.

Unendo queste alle prime nelle quantità volute, preparavo soluzioni di citrato ammonico col rapporto richiesto fra acido e base, eliminando così le incertezze degli indicatori nel caso di acidi e basi ambedue deboli.



Su tali soluzioni ho eseguito determinazioni crioscopiche coll'apparecchio di Beckmann e coi procedimenti noti.

A queste ho fatto seguire pure alcune ricerche con soluzioni dei fosfati ammoniacali e dei sali potassici dell'acido citrico, per avere tutti gli elementi per discutere la esposta questione. Con *V* indico il volume (in litri) nel quale è sciolta la gr. molecola; con *Δ* l'abbassamento del punto di congelamento. Con citrato ammonico 2,2; 2,4 ecc. indico le soluzioni ottenute, aggiungendo a una gr. molecola di acido citrico, rispettivamente, gr. molecole 2,2; 2,4... di idrato ammonico. Per  $v=2$ , vicino alla temperatura di congelamento, precipita fosfato triammonico, onde, a tale concentrazione, non è possibile la determinazione crioscopica di questo sale.

	<i>V</i>	<i>Δ</i>		<i>V</i>	<i>Δ</i>
Acido citrico . . . . .	1	2,295	Citrato triammonico . .	2	2,700
	2	1,060		4	1,365
	10	0,225		10	0,580
Citrato monoammonico .	2	1,570	Citrato monopotassico .	4	0,830
	4	0,820		10	0,355
	10	0,365	Citrato bipotassico . .	4	1,125
Citrato biammonico . .	2	2,060		10	0,470
	4	1,125	Citrato tripotassico . .	4	1,855
	10	0,475		10	0,575
Citrato ammonico 2,2 . .	2	2,185	Fosfato monoammonico .	4	0,825
	4	1,130		10	0,350
	10	0,480	Fosfato biammonico . .	4	0,965
Citrato ammonico 2,4 . .	2	2,320		10	0,435
	4	1,270	Fosfato triammonico . .	4	1,430
	10	0,535		10	0,625
Citrato ammonico 2,6 . .	2	2,410	Citrato triammonico + $\text{CaHPO}_4$ , $V=0,03$	2	2,645
	4	1,210	Citrato triammonico + $\text{CaHPO}_4$ , $V=0,01$	4	1,360
	10	0,545	Citrato triammonico + $\text{BaHPO}_4$ , $V=0,03$	2	2,665
Citrato ammonico 2,8 . .	2	2,575	Citrato triammonico + $\text{BaHPO}_4$ , $V=0,01$	4	1,385
	4	1,280			
	10	0,550			

Ciò che per lo scopo della presente Nota più ci interessa è il comportamento crioscopico delle soluzioni di citrato ammonico.

Rileviamo anzitutto che il citrato diammonico per  $v=2$ , dà  $\lambda=2,060$  invece che 2,553, come trova il Pratolongo. Quest'ultimo dato, come segue dalla tavola precedente, è assai vicino a quello di un citrato ammonico di basicità 2,8. Onde le soluzioni  $\frac{n}{2}$  di citrato diammonico ammettono il coefficiente  $i=2,21$  (rammentando che, per  $v=1$ ,  $\lambda=1,86$ ); le soluzioni del Pratolongo,  $i=2,74$ . Tali valori saranno in realtà un pò minori essendo la gr. mol. sciolta non in un litro di acqua ma di soluzione.

Ora, questo elevatissimo coefficiente è attribuito dall'A. in prevalenza, anzi, a rigor di logica, quasi esclusivamente, a dissociazione idrolitica.

Infatti, parlando di intensi fenomeni idrolitici nelle soluzioni di citrato ammonico in base a dati crioscopici, si viene ad escludere *a priori* la dissociazione elettrolitica, altrimenti la supposizione non avrebbe senso.

Ora, col coefficiente  $i$  dedotto dalle esperienze del Pratolongo, cioè 2,74, l'idrolisi toccherebbe non solo il citrato diammonico, ma per  $\frac{3}{4}$  lo stesso citrato monoammonico; anche col coefficiente 2,21, bisognerebbe ammettere per  $\frac{1}{5}$  circa idrolizzato anche lo stesso citrato monoammonico. Ora non v'è certo bisogno di esperienze di conducibilità per dimostrare quanto una tale conclusione sia assurda. Lasciamo pure i dati crioscopici relativi ai citrati di potassio tanto vicini a quelli dei corrispondenti citrati ammonici; volendo sottilizzare, potrebbero i primi essere isotonici dei secondi per la stessa ragione che il cloruro potassico è presso a poco isotonico del fenato di anilina.

Volendo parlare di idrolisi senza misure dirette, come, in via d'induzione, fa l'A., bisogna almeno attenersi a ciò che è comprovato e acquisito relativamente agli effetti della debole dissociazione dell'acqua: la teoria dell'idrolisi, largamente comprovata dalle ricerche sperimentali di Arrhenius, Bredig, Ley ecc., è ormai tanto sicura che può essere utilizzata anche per dedurre in via indiretta la costante di dissociazione di basi debolissime e poco solubili. Ora le costanti di dissociazione dell'idrato ammonico e dell'acido citrico sono ben note e ci permettono anzitutto di stabilire che il citrato monoammonico non può essere che trascurabilmente idrolizzato. Infatti il prodotto della costante di dissociazione dell'idrato ammonico per quella dell'acido citrico è di gran lunga superiore alla costante di dissociazione dell'acqua, sì che l'idrolisi data da

$$\frac{(1-y)^2}{y^2} = \frac{K_a}{K_1 K_2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-5} \times 82 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,2}{188,6 \times 10^{-4}}$$

è affatto trascurabile.

Dunque, l'elevato coefficiente  $i$  riscontrato per le soluzioni di citrato monoammonico (1,68), non può essere dovuto che a dissociazione elettrolitica; e l'aversi quasi lo stesso coefficiente pel citrato monopotassico mostra (anche a prescindere dalla possibilità che, per  $v=2$ , i dati crioscopici siano un po' superiori agli elettrici) che presso a poco il citrato monoammonico e monopotassico sono egualmente dissociati.

Ciò posto, possiamo allora valerci della seconda costante di dissociazione dell'acido citrico, stabilita dallo Schmidt mediante i citrati biacidi alcalini e da me controllata mediante la catalisi dell'etere etildiazoacetico, cioè  $K=3,2 \cdot 10^{-5}$  circa, e stabilire, col solito calcolo, che l'idrolisi nel citrato diammonico è all'incirca 0,4 % del sale, cioè una quantità affatto trascurabile rispetto all'abbassamento del punto di congelamento.

Dunque, anche la depressione notata pel citrato diammonico è dovuta unicamente a dissociazione elettrolitica. Pel citrato triammonico, tutto al più, si potrà avere un'idrolisi, per quanto non molto notevole. La terza costante dell'acido citrico, data come incerta dallo Schmidt ( $0,07 \cdot 10^{-5}$ ) e da me di nuovo determinata col sensibilissimo metodo sopra indicato, è  $0,12 \cdot 10^{-5}$ , ciò che porterebbe a un'idrolisi del 6 % circa, cui non potrebbe corrispondere, per  $v=2$ , un aumento di depressione superiore a tre centesimi di grado e minore certo pel citrato ammonico 2,8-2,9 studiato dall'A.

Si vede dunque quale influenza trascurabile abbia anche in questo ultimo caso l'idrolisi del sale nel determinare l'alto valore del coefficiente  $i$ .

Le determinazioni col fosfato ammonico mostrano l'impossibilità di sostenere l'ipotesi di una doppia decomposizione, già in disaccordo col comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatiche. Se, per es., fra citrato biammonico e  $\text{CaHPO}_4$  interviene la reazione (indicando con R l'anione citrico)



e il citrato biammonico è, per es., alla concentrazione 0,25, dalla depressione  $\Delta = 1,125$  si dovrebbe arrivare, per aggiunta del fosfato in quantità equivalente, a  $\Delta = 0,955 + 0,465 i > 1,430$ , essendo  $i$  la costante di dissociazione del citrato di calcio. È inutile dire che con minori quantità di fosfato di calcio restano inalterate le relazioni di disuguaglianza.

Analizzando gli altri casi possibili di doppia composizione è facile prevedere in tutti i casi un rilevante aumento di  $\Delta$ , specie poi partendo dal citrato triammonico, poichè il fosfato triammonico, a differenza di questo, è in realtà completamente idrolizzato in fosfato biammonico e idrato ammonico.

Invece l'ipotesi della formazione di sali complessi non prevede aumento alcuno e non esclude nemmeno una leggera diminuzione (quale ho riscontrato tanto con  $\text{CaHPO}_4$ , quanto con  $\text{BaHPO}_4$ ), potendo questi far variare la

dissociazione del nuovo sale e, per l'influenza di elementi sì fortemente metallici nell'anione citrico, diminuirla.

Perciò è evidente che i dati crioscopici portano un nuovo appoggio alle idee da me espresse, mentre l'ipotesi della doppia decomposizione, oltre ad essere in disaccordo con quelli, non spiega come, data la notevole dissociazione dei fosfati ammoniacali e dei citrati alcalino-terrosi, non sia raggiunto il prodotto di solubilità dei fosfati di questi metalli e a mala pena sia raggiunto quello bassissimo del solfato di bario e ossalato di calcio.

**Chimica.** — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti.* Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica fisica.** — *Sul comportamento anodico dell'Uranio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. UMBERTO SBORGÌ, presentata dal Socio R. NASINI.

Dal punto di vista del comportamento elettrochimico si possono distinguere due categorie di metalli: quelli (come lo zinco, il cadmio ecc.) che sottoposti alla corrente anodica si sciolgono quantitativamente secondo una valenza costante e quelli (come per es. il ferro ed il cromo) che in date condizioni si sciolgono secondo una certa valenza; in altre o si sciolgono secondo valenza diversa dalla prima o non si sciolgono affatto <sup>(2)</sup>. Questi ultimi sono i metalli cosiddetti « passivabili ». Ci sono anche alcuni metalli che in certi elettroliti per azione della corrente si coprono subito visibilmente di uno strato insolubile (per es. il piombo in acido solforico) e la soluzione anche per questi o varia o cessa. Ma qui la causa che impedisce il disciogliersi è manifesta e non è dubbia (chè sull'anodo si stratifica un composto insolubile la cui formazione è perfettamente spiegabile dati i prodotti dell'elettroliti) mentre questo non avviene, o per lo meno non avviene manifestamente nel caso dei metalli passivi i quali, anzi, durante lo stato di passività si mantengono all'aspetto lucidi e inalterati.

A queste anomalie nella solubilità anodica fanno riscontro come è naturale anomalie nei potenziali. I metalli passivabili infatti possono presentare

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> Hittorf, Z. phys. Chemie, 25, 729 (1908); 30, 480 (1899); 34, 385 (1900).



di fronte ad uno stesso elettrolita tutta una serie di potenziali diversi <sup>(1)</sup> a seconda del trattamento subito e precisamente presentano potenziali più positivi <sup>(2)</sup> se sono stati prima in contatto più o meno lungo con liquidi detti appunto attivanti o se sono stati scaldati o più ancora se sono stati sottoposti alcun tempo alla corrente catodica. Con questa spostabilità del potenziale sta in relazione l'attitudine che il metallo ha in certe condizioni e non ha in altre a spostare un dato catione da un elettrolita in cui venga immerso.

Caratteristica è poi la forma della curva di polarizzazione anodica che si ottiene per i metalli passivabili. Per valori crescenti della tensione esterna applicata alla cella, la intensità di corrente ed il potenziale anodico variano regolarmente fino al punto del passivamento: in questo punto il potenziale precipita d'improvviso a valori anormalmente negativi e la corrente si riduce al valore di una corrente residua: la curva intensità-potenziale presenta dunque una forte discontinuità caratteristica <sup>(3)</sup>.

Poichè i fenomeni di passività furono più specialmente riscontrati nei metalli del 5°, del 6° e dell'8° gruppo, e poichè quelli del 6° sono stati tutti sperimentati ad eccezione dell'uranio, mi parve interessante studiare il comportamento anodico di questo metallo.

L'uranio da me adoperato era preparato col metodo Moissan: conteneva sempre del carbonio e dell'azoto: non mi fu possibile avere dell'uranio puro. Malgrado questo non rinunciai alle esperienze, perchè le ricerche di Mario sul Molibdeno <sup>(4)</sup>, quelle di Le Blanc e Byers sul Wolframio <sup>(5)</sup> dimostrano che il comportamento elettrolitico di questi metalli impuri per carburo non differisce di solito notevolmente da quello del metallo puro. Inoltre ebbi luogo di accertare che campioni di uranio provenienti da ditte diverse e contenenti diverse quantità di impurezza presentavano all'incirca lo stesso comportamento.

I blocchetti di uranio che avevo a disposizione erano irregolari e presentavano talvolta delle cavità: questo rendeva assai difficile calcolare con esattezza la densità di corrente. Durante l'elettrolisi il metallo si copriva di uno strato bruno il quale peraltro non impediva il passaggio della corrente; inoltre più o meno presto l'elettrodo si sgretolava notevolmente. Quasi sempre si ebbe ad accertare durante l'elettrolisi svolgimento di gas: talvolta in quantità minima e trascurabile, tal'altra — se il metallo era molto im-

<sup>(1)</sup> Muthmann e Fraumberger, Sitzungsberichten der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften, Bd. XXXIV, 1904, Heft II, S. 201.

<sup>(2)</sup> Per segno del potenziale intendo quello della soluzione.

<sup>(3)</sup> Fredenhagen, Z. f. phys. Ch. 43, 1 (1908).

<sup>(4)</sup> Gazz. Chim. Ital. 35, p. II (1905).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 69. (1909).

puro per carbone — in quantità notevole, che non fu trascurata come dirò meglio dopo.

I blocchetti metallici venivano posti in cima a un tubicino di vetro e fermati tutto intorno con ceralacca: nell'interno del tubicino si poneva del mercurio e in questo si immergeva il filo che conduceva la corrente. Lo spazio anodico era costituito da un piccolo recipiente qualche volta chiuso (per le ragioni che dirò dopo) e per mezzo di un sifone comunicava con un vasetto poroso posto in un altro recipiente che costituiva lo spazio catodico. Il catodo era una lamina di platino. Nel circuito veniva intercalato un amperometro ed un voltmetro ad argento: la cella elettrolitica era in connessione con un voltmetro.

Talvolta fu pesato l'elettrodo prima e dopo l'esperienza: a questo scopo la sgretolatura separatasi durante l'elettrolisi si raccoglieva su filtro tarato e si pesava a parte. Ma si preferì determinare sempre nel liquido l'uranio disciolto. Fu tenuto per questo il metodo di Abeligoff.

Ho già detto che quando l'uranio era molto impuro per carbonio (7-8%) si osservava uno sviluppo di gas che non poteva venir trascurato: questo gas si dimostrò essere costituito tutto o in gran parte da anidride carbonica. Per determinarla, il liquido anodico prima dell'esperienza veniva bollito e poi lasciato freddare nel recipiente anodico chiuso, in presenza di aria priva di anidride carbonica. Questo recipiente era chiuso da un tappo a tre fori. Per uno di questi passava la branca del sifone in comunicazione collo spazio catodico. Per un altro un tubo di vetro che pescava nell'elettrolita e portava aria priva di  $\text{CO}_2$ : per il terzo foro un tubo in connessione con un refrigerante, cogli apparecchi di assorbimento e con un aspiratore. La branca del sifone era chiusa da un tappo attraverso al quale passava l'anodo piegato in fondo ad un uncino in modo che si potesse far sporgere dalla branca e che i prodotti gassosi si raccogliessero nello spazio sovrastante al liquido anodico. Finita l'elettrolisi, si ritirava l'anodo dal liquido senza aprire il recipiente e si scaldava fin quasi all'ebollizione: frattanto si aspirava attraverso le bolle di Geissler.

I risultati delle esperienze furono i seguenti:

In acido solforico e solfati, in acido nitrico e nitrati, in acido cloridrico e cloruri, in bromuri, in acetati, in clorato si ebbe sempre soluzione del metallo. In ioduri si ebbe in parte soluzione del metallo, in parte separazione dell'alogeno.

La valenza secondo la quale il metallo si scioglie fu riscontrato essere la valenza 4. In molte esperienze la quantità di uranio disciolta si riscontrò intermedia tra la quantità teorica rispondente alla valenza 4 e quella rispondente alla valenza 5: sempre però si aveva disciolto più uranio di quello rispondente alla valenza 5. Questi risultati si ottennero trascurando — perchè difficilmente determinabile — la piccola quantità di gas svolgentesi durante

l'elettrolisi. Ora è opportuno considerare che piccolissime quantità di gas svolgentesi rispondono come consumo di corrente a quantità relativamente alte di uranio e che questo spiega la differenza in meno riscontrata in confronto al calcolato come  $U^{1/4}$ . Tenuto conto che venne trovata sempre una quantità disciolta superiore a quella calcolata come uranio  $^{1/5}$  e tenuto conto che per la complessità del fenomeno anodico (sviluppo di gas ecc.) è da prevedersi piuttosto una differenza in meno che non in più sul calcolato teoricamente, si può concludere che i risultati sperimentali indicano che la valenza secondo la quale il metallo si scioglie è la valenza 4.

Quando poi si tenne conto della anidride carbonica svolgentesi, i risultati ottenuti furono i seguenti.

In due esperienze in solfati e in una in nitrati si trovò che il ricavato si avvicinava al calcolato come  $U^{1/6}$  e questi risultati sono in disaccordo con tutti gli altri ottenuti: se questo fosse dovuto a una coincidenza casuale o se non si trattasse di una influenza dell'alto contenuto in carbonio non potei deciderlo perchè mi venne a mancare e non potei avere di nuovo la qualità di uranio sperimentata, la quale dava uno sviluppo di  $CO^2$  sufficiente per essere determinata. In cloruri invece tenendo conto della anidride carbonica svolgentesi, quando l'uranio elettrolizzato era molto impuro e dava una quantità determinabile di gas, si trovarono valori molto vicini a quelli calcolati per uranio  $^{1/4}$ .

Riassumendo: quando la quantità di gas (in prevalenza  $CO^2$ ) fu tale da non essere trascurata, la quantità di uranio disciolto era assai inferiore a quella calcolata come  $U^{1/4}$  e come  $U^{1/5}$ ; ma calcolando l'uranio rispondente all'anidride carbonica svolta, il ricavato totale si avvicinava alla quantità teorica per  $U^{1/4}$  (eccetto il risultato delle tre elettrolisi citate): quando poi la quantità di gas svolgentesi non fu determinata perchè minima, la quantità di uranio effettivamente disciolta superava già il calcolato per uranio  $^{1/5}$  e si avvicinava talvolta ad  $U^{1/4}$ , talchè la perdita in confronto al calcolato era con ogni probabilità da riportarsi tutta al piccolo sviluppo di gas; in alcuni casi (in acido solforico, nitrico e cloridrico  $n/10$ ) il ricavato rispose esattamente al calcolato teoricamente per uranio  $^{1/4}$ .

In fosfati ed in alcali l'elettrodo si ricopriva di uno strato giallo e la corrente cadeva a valori minimi. Se però si staccava meccanicamente il precipitato formatosi, la corrente risaliva al valore iniziale. Tentativi di impedire il formarsi del precipitato per mezzo di una rapidissima rotazione dell'anodo si dimostrarono inutili. A rigore si deve dunque in questi casi concludere per la insolubilità. Tuttavia in alcune elettrolisi in soda caustica staccando continuamente il precipitato formantesi e determinando l'uranio si trovò in alcuni casi un valore molto inferiore ad  $U^{1/4}$ , ma in altri quantitativamente  $U^{1/4}$ . È presumibile che nei primi casi non si fosse riusciti a staccare sempre il precipitato appena formatosi.

Quanto all'influenza della densità di corrente ho già detto come essa fosse difficile a computarsi data l'irregolarità dei blocchetti adoperati. Tuttavia in alcuni casi essa dovette essere straordinariamente alta. In una esperienza con un blocchetto assai regolare di uranio essa ammontò certo a non meno di 7-8 Amp. per  $\text{dm}^2$ . L'elettrolisi fu eseguita a  $0^\circ$ , o in nitrato potassico  $\frac{1}{1}$ . Si riunirono così le condizioni più adatte al passivamento e cioè alta densità di corrente, alta concentrazione di un anione di solito passivante, bassa temperatura (quest'ultima condizione era particolarmente interessante, data l'ipotesi di Hollis <sup>(1)</sup> che esista una specie di temperatura critica per il passivamento). I risultati — tenuto conto che si ebbe sviluppo di gas — permettono di concludere che anche in queste condizioni la soluzione non avviene in modo diverso da quello osservato in tutti gli altri casi.

Dal complesso di tutte le esperienze — sempre avuto riguardo al fatto che il fenomeno anodico è qui complicato dalla presenza delle impurezze del metallo — si può dunque concludere che la valenza sotto la quale esso si scioglie è la valenza 4. Devesi tuttavia porre in rilievo che la conclusione tratta dalle risultanze sperimentali è strettamente subordinata all'ipotesi che il comportamento elettrolitico del metallo impuro per carburo non differisca sostanzialmente dal comportamento del metallo puro: ho già detto le ragioni di questa ipotesi: mi riservo però di controllarne il valore nel presente caso se mi sia possibile di avere a disposizione dell'uranio purissimo.

Per quanto riguarda la passività del metallo studiato, i risultati ottenuti concordano colle misure di potenziale di Muthmann e Fraunberger <sup>(2)</sup> e sono confermati da esperienze di polarizzazione anodica da me eseguite in nitrati, solfati e cloruri.

Il metodo adoperato in queste misure fu il seguente. Alla cella costituita da uno dei soliti anodi di uranio e da un catodo di platino immersi nell'elettrolita da sperimentare (senza diafragma) veniva applicata una f. e. m. che si derivava da un ponte, gli estremi del quale erano in connessione con accumulatori. Un voltmetro inserito tra i morsetti della cella indicava la f. e. m. applicata che si poteva variare a piacere per mezzo del tasto mobile del ponte.

Di fronte all'uranio anodo pescava l'estremità di un sifone: l'altra estremità di questo era immersa in un piccolo recipiente contenente lo stesso elettrolita della cella e qui era immersa anche la branca di un elettrodo decinormale a calomelano. Si adoperò il metodo di compensazione: come strumento a zero serviva un elettrometro capillare.

Nel circuito della cella era inserito un milliamperometro (In una prima serie di esperienze si era inserito invece di un milliamperometro un galva-

<sup>(1)</sup> Proc. Phil. Soc. 12. 462.

<sup>(2)</sup> Loc. cit.



nometro, ma dopochè fu constatato che la corrente non ascendeva mai a valori minimi si sostituì il milliamperometro).

La misura veniva effettuata così. Non appena applicata la f. e. m. voluta, si leggeva la intensità di corrente e poi subito si effettuava la misura per il potenziale: le due osservazioni si ripetevano dopo un minuto o due: poi di nuovo dopo un altro po' di tempo e così per tre o quattro e se occorreva per più volte. Quando le ultime letture coincidevano si considerava raggiunto l'equilibrio del potenziale alla tensione esterna applicata.

Si accertò così che in presenza di tutti gli anioni sperimentati la intensità di corrente cresce continuamente col crescere della tensione esterna, ed il potenziale si sposta verso valori più negativi senza però precipitar mai in alcun punto a valori anormalmente negativi: facendo poi decrescere la tensione esterna, la intensità ed il potenziale si spostano ancora regolarmente, senza però assumere i valori osservati per la tensione corrispondente nel cammino crescente.

Aperto il circuito alla fine dell'esperienza l'uranio anodo assume quasi subito il potenziale dell'inizio dell'esperienza o un potenziale vicinissimo a quello.

Tutti i fatti sperimentali dimostrano dunque concordemente che l'uranio — a differenza di alcuni dei suoi omologhi inferiori — non è un metallo passivabile.

**Agronomia. — Siderazione o Biocultura?** Nota del professore C. LUMIA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Con questo breve scritto mi propongo di dimostrare:

1° Che le parole *siderazione, cultura, siderale, azoto sidereo, induzione dell'azoto*, ecc., se rispondevano alle insufficienti conoscenze scientifiche del tempo in cui il Ville propose la pratica agricola del sovescio concimato, non rispondono affatto alle odierne conoscenze di fisiologia vegetale e di batteriologia agraria.

2° Che le espressioni sopra ricordate, falsando i concetti scientifici che sono il naturale fondamento del sovescio concimato, precludono la via ad ogni possibile miglioramento di questa importantissima pratica agricola.

3° Che dati i nuovi orizzonti aperti nell'ultimo quarto di secolo dalla batteriologia agraria sulle funzioni microbiologiche del terreno, rivela si necessaria una parola nuova che affermi i fondamenti scientifici della cultura a base di sovesci concimati di leguminose, e che abbracci, possibilmente, ogni qualsiasi metodo di coltura che si proponga di ottenere una parte notevole dell'azoto necessario alle piante della rotazione mediante il sussidio degli speciali microrganismi che utilizzano l'azoto libero dell'aria.

Disconoscere la necessità di un più corretto linguaggio nei riguardi della pratica suindicata, sarebbe pregiudizievole per il progresso agricolo, dappoichè incerto e lento è lo sviluppo industriale, quando la tecnica non si appoggia sulle conoscenze scientifiche, o, peggio ancora, quando vuol procedere in antagonismo coi risultati di esse.

\* \* \*

Giorgio Ville, nel 1884, suggerì l'uso dei sovesci concimati con concimi minerali (esclusi i concimi azotati) per accrescere la produzione del frumento, e diede a questa pratica il nome di *siderazione* <sup>(1)</sup>.

Il 31 dicembre 1885 Pasquale Visocchi, con maggior prudenza, riferì in un articolo intitolato: *Amélioration du sol par les légumineuses* <sup>(2)</sup>, i risultati di 13 anni di esperienze (1872-1885) da lui eseguite ad Atina (Caserta). Egli, intercalando fra il frumento ed il granturco il sovescio di leguminose varianti successivamente, e concimando con concimi fosfatici e potassici, ottenne dei risultati tecnici ed economici veramente splendidi.

Illustrò la parola siderazione il Lecouteux, il quale chiamò il sistema Ville « l'exploitation intensive de la couche atmosphérique, qui, à l'opposé du sol, se renouvelle sans cesse sous l'action des lois naturelles qui la rendent inépuisable par l'industrie humaine » <sup>(3)</sup>. E più oltre il Lecouteux si domandò: « Pourquoi ce mot sidération? ». E così rispose: « Voilà l'idée qui a poussé l'infatigable chercheur à appeler l'agriculture l'industrie sidérale par excellence, parce que, plus que toute autre, elle associe les forces naturelles, la force solaire surtout, à son oeuvre de production » !

Lo stesso Lecouteux, il 18 febbraio 1886, scrisse un articolo dal titolo: *Il sole, l'acqua e l'azoto nell'agricoltura meridionale* <sup>(4)</sup> nel quale volle ancora meglio spiegare il nome dato al nuovo sistema culturale: « È sotto l'influenza di questo astro (cioè del sole) centro del sistema del mondo, che l'azoto passa dall'atmosfera alle piante. Ecco perchè Giorgio Ville chiama siderazione il sistema agricolo che utilizza in grado massimo questa forza generatrice, la forza di tutte le forze ».

Giova poi notare che il Ville applicava il suo sistema siderale, indifferentemente, col sovescio del trifoglio o del grano saraceno <sup>(5)</sup>, cosicchè la stessa parola serviva ad indicare due sovesci che ormai sappiamo quanto siano differenti nei loro effetti. Però il Ville, nel battezzare come fece il suo nuovo sistema culturale, trovavasi perfettamente di accordo con le sue vedute teoriche manifestate sin dal 1852, che, cioè, l'*azoto libero atmosfere-*

<sup>(1)</sup> Georges Ville, *Le propriétaire devant sa ferme délaissée*.

<sup>(2)</sup> Journal d'agriculture pratique, 1885, pag. 947.

<sup>(3)</sup> Journal d'agriculture pratique, 19 novembre 1885, n. 47: *L'agriculture sidérale*.

<sup>(4)</sup> Journal d'agric. prat., n. 7 del 1886.

<sup>(5)</sup> Georges Ville, *La sidération*. Journal d'agric. prat. del 18 marzo 1886.

rico può essere utilizzato per mezzo delle foglie dalle piante e specialmente dalle leguminose. Ma la imperfetta conoscenza delle varie ragioni scientifiche del sistema fece sì, che ne venissero esagerati gli effetti dal Ville e dal Lecouteux, i quali, come s'è visto, misero in ballo il sole in una quistione riflettente un particolare metodo di cultura. Ma i due insigni agronomi non si sarebbero permessi di attribuire al sole i vantaggi del nuovo sistema culturale, se avessero potuto supporre che l'arricchimento del terreno in azoto combinato doveva attribuirsi a delle numerose falangi di esseri invisibili che popolano la terra coltivata.

Quali erano infatti le conoscenze scientifiche fino al 1885 sulla quistione dell'utilizzazione dell'azoto libero dell'aria per parte delle piante superiori?

Nel 1854, dopo le classiche esperienze del Boussingault (1851-1854) venne, come è noto, nominata una commissione dall'Accademia di Francia, per riferire sulle ricerche del Ville. E questa commissione, della quale fecero parte Dumas, Regnault, Payen, Decaisne, Péligot e Chevreul, che ne era il relatore, nel 1858 concluse, che « le ricerche del Ville, quantunque non erronee, non presentavano tutto il rigore scientifico che era necessario nell'importante e delicata vertenza ».

Dunque il mondo scientifico rimase soggiogato dalle conclusioni del Boussingault, e continuò ad ammettere che tutte le piante superiori sono incapaci di utilizzare l'azoto libero.

Solamente nel 1886, in seguito alle note esperienze dell'Hellriegel, confermate dal Willfarth, si accertò che « le sole leguminose posseggono la facoltà di assimilare l'azoto libero, ma l'utilizzazione non è fatta direttamente dalla pianta, e non ha luogo nelle foglie o nelle parti verdi, ma vien fatta indirettamente ed ha luogo nelle radici » <sup>(1)</sup>.

In seguito a questa importante scoperta vennero ripresi gli studi, già bene avviati dal Gasparrini, sui tubercoli radicali delle leguminose. E solamente nel 1888 il Beyerinck dimostrò con la cultura, che nei tubercoli trovansi un batterio (*Bacillus radicicola*) denominato dal Franck *Rhizobium leguminosarum*, che vive in simbiosi con le leguminose. E, successivamente, analoghe indagini vennero eseguite dall'Hellriegel, da Bréal, da Prazmovsky, dal Laurent e da altri, i quali coltivarono il microrganismo in apposita soluzione nutritiva.

Dunque fino al 1885 non si conosceva la vera funzione dei tubercoli radicali delle leguminose e non potevasi, per conseguenza, conoscere la vera funzione agricola che le dette piante compiono nelle rotazioni. Nessuna meraviglia quindi che il Ville non abbia saputo dare, nè il vero valore, nè la precisa denominazione alla importante pratica del sovescio concimato, della quale, con felice intuito, egli, e con lui il nostro Visocchi, si fecero auto-

<sup>(1)</sup> R. Pirotta, *Fisiologia vegetale*, pag. 135.

revoli banditori. Ma non si riesce a spiegare il fatto che son trascorsi 25 anni dalle geniali scoperte dell'Hellriegel e nessuno ha creduto di rilevare che la parola *siderazione* non risponde affatto ai risultati delle ricerche di fisiologia vegetale e di batteriologia agraria, eseguite in quest'ultimo quarto di secolo. Anzi, contro ogni aspettazione, l'espressione *cultura siderale* passò rapidamente dai giornali tecnici ai trattati di agricoltura, e da questi ai libri scolastici minori; ed alle espressioni *azoto sidereo* e *cultura siderale* fecero seguito le parole *piante induttrici* o *azotarifere* e fu chiamato *azotariferia* il sistema siderale; tutte parole prive di contenuto e che non accennano, nemmeno alla lontana, alla parte cospicua che prendono nella vita delle leguminose i bacilli specifici delle loro radici.

Ora a me sembra che sia tempo che gli agronomi si accordino nella adozione di una parola esatta e che abbia un contenuto razionale. Nè sarebbe opportuno di ritornare all'espressione *sovescio concimato*, perchè il sovescio può farsi con piante accumulatrici di azoto (leguminose) e può farsi con divoratrici di fosfati non aventi la detta facoltà (crucifere e grano saraceno) <sup>(1)</sup>, e le due pratiche sono sostanzialmente diverse.

Invero, il sovescio di leguminose richiede concimi fosfatici, potassici e calcarei; mentre quello delle crucifere richiede concimi azotati e potassici. E oltre a ciò, il sovescio di leguminose mira ad accrescere la dotazione in azoto combinato del terreno: quello delle crucifere, e di tutte le piante dotate di alto potere digestivo pei fosfati, mira ad accrescere i fosfati assimilabili a spese dei fosfati poco assimilabili preesistenti nel terreno.

Allo stato delle odierne conoscenze, a me sembra che la parola più rispondente allo scopo sia *microbiocultura*, e, per la necessaria semplicità, *biocultura*, che val quanto dire *cultura fatta col sussidio dell'attività microrganica*. E intendo per *biocultura* qualunque sistema culturale che si proponga di ottenere una gran parte dell'azoto necessario alle piante della rotazione con il sussidio dei microrganismi fissatori dell'azoto libero. Dico *una gran parte dell'azoto*, perchè date le notevoli perdite di questo elemento che il terreno annualmente subisce, sono frequenti i casi nei quali conviene attingere una parte di quella necessaria alle piante *divoratrici di azoto* (cereali, ecc.) dalle riserve del terreno, o, meglio, dai concimi azotati.

La *biocultura* si applica:

- a) con il maggese alternato coi cereali;
- b) con il maggese preceduto dal pascolo e seguito dal cereale;
- c) con le leguminose da sovescio;
- d) con le leguminose da reddito, distinte in produttrici di semi e produttrici di foraggi, e queste ultime distinte, a loro volta, in annue e vivaci.

<sup>(1)</sup> D. Prianischnikow, *Sul valore relativo dei diversi fosfati* (Ann. agr., XXVIII, 7-1902).



La *biocultura* col *maggese nudo* alternato coi cereali è basata sull'attività generalmente assai debole dei microrganismi fissatori dell'azoto, che vivono liberi in ambienti poco arieggiati e che operano insieme coi solubilizzatori dei fosfati insolubili <sup>(1)</sup>.

La *biocultura* col *maggese preceduto da uno o più pascoli* si basa sull'attività dei precedenti batteri (*Clostridium Pasteurianum* Win. ed altri) e su quella dei bacilli delle leguminose spontanee.

Entrambi questi sistemi sono propri dei paesi poveri, a popolazione rada; e devono gradatamente scomparire nei paesi a densa popolazione e agronomicamente evoluti.

La *biocultura con le leguminose da sovescio* è indubbiamente vantaggiosa quando la pianta da sovescio coltivasi in *dérobée*; ma può o no soddisfare al fine economico, quando la leguminosa occupa un anno della rotazione. Gioverà quindi, con esperienze dirette, valutarne, caso per caso, la convenienza, in confronto col costo della concimazione azotata.

La *biocultura con leguminose da seme* è propria delle regioni meridionali d'Europa; ed essa reclama nuovi ed accurati reperti scientifici, che accertino l'arricchimento del terreno in *azoto organico ed organizzato*, in seguito allo svuotamento dei tubercoli radicali che accompagna la maturazione dei semi <sup>(2)</sup>.

La *biocultura con leguminose da foraggio* è di grande importanza nelle regioni meridionali d'Europa e più ancora nelle regioni centrali e settentrionali. Essa permette lo sviluppo della cerealicoltura e dell'allevamento del bestiame. Con l'uso di foraggiere vivaci (medica, ecc.) si possono conseguire *aumenti notevoli* nell'azoto combinato del terreno e *per uno spessore rilevante dello strato attivo*, tanto da rendere possibili due o tre colture successive di cereali. Questa forma di *biocultura* ha indubbiamente un grande avvenire, e giova quindi che essa venga largamente e praticamente sperimentata.

\* \* \*

CONCLUSIONI. — Dalle conoscenze attuali sulla biologia dei microrganismi fissatori dell'azoto libero si desume:

1°. La *biocultura intensiva* importa apparecchiamento nel terreno coltivabile di condizioni fisico-chimiche favorevoli alle leguminose ed ai bacilli delle loro radici.

2°. Quantunque le leguminose vengano ascritte fra le divoratrici di fosfati, la pratica c'insegna che esse sviluppano più tubercoli radicali e pro-

<sup>(1)</sup> Dott. Renato Perotti, *Sul ciclo biochimico dell'anidride fosforica nel terreno agrario*. Roma, 1909, pp. 47-54.

<sup>(2)</sup> R. Pirota, *Fisiologia vegetale*, pag. 139.

ducono più semi con il sussidio delle concimazioni chimiche non azotate; e ciò induce a ritenere che questi materiali giovino alla vita libera, saprofitica dei bacilli che aspettano i nuovi ospiti (<sup>1</sup>).

3°. Promuovendo coi lavori profondi lo sviluppo delle radici delle leguminose, si accresce il numero dei tubercoli e quindi la quantità dell'azoto libero utilizzato.

4°. Nell'applicazione dei sistemi di biocultura bisogna tener presente il fatto, che lo sviluppo dei tubercoli radicali è scarso o nullo, quando il terreno è ricco di azoto combinato, e specialmente se in forma nitrica. La cultura reiterata dei cereali è perciò un efficace stimolo all'attività dei microrganismi fissatori dell'azoto.

5°. L'importanza che ha la biocultura nel bilancio dell'azoto combinato del terreno, verrà maggiormente messa in evidenza, quando si saranno meglio studiate e *ponderalmente determinate* le rilevanti perdite in azoto combinato che subisce il terreno annualmente.

\* \* \*

Ed ora un voto: sgombrato il terreno del fallace linguaggio, scienza e pratica s'incammino di conserva nel campo fecondo della sperimentazione, e diano alle future generazioni di agricoltori sicure direttive per un più proficuo e più intensivo sfruttamento delle energie naturali, fisiche, chimiche e biologiche.

**Chimica.** — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota di L. MASCARELLI e B. TOSCHI (<sup>2</sup>), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche precedentemente compiute (<sup>3</sup>) avevano dimostrato che ogni qualvolta si applica la reazione diazoica a derivati del difenile contenenti due gruppi amminici nelle due posizioni *orto* e poi si scompone il prodotto tetrazoico, così ottenuto, con ioduro di potassio, l'andamento della reazione non è completamente normale. Difatti la sostituzione dello iodio ai gruppi amminici avviene (per tutti i derivati del difenile con cui sperimentammo sinora: e cioè *o-o'*-diamminodifenile; *o-o'*-diammino-*p-p'*-dimetildifenile; *o-o'*-

(<sup>1</sup>) Com'è noto, il Laurent coltivò il *Bacillus radicola* in soluzione contenente 1/000 di fosfato potassico e 0.1 0/00 di solfato di magnesio, oltre ad alcune sostanze azotate che potevano mancare quando nel liquido trovavasi dello zucchero.

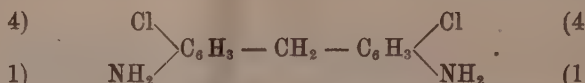
(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(<sup>3</sup>) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); 17, II, 580 (1908); 18, II, 190 (1909); 19, II, 308 (1910); e Chemiker Zeitung, 1910, nr. 2.

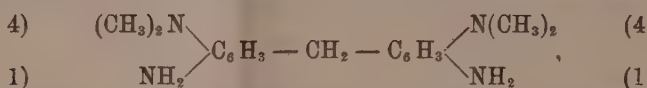
diammino-*m-m'*-dimetildifenile) con rendimento scarso: invece del prodotto biiodurato in posizione *orto*, si ottiene un composto isomero con esso. Tale andamento anomalo della reazione venne spiegato colla tendenza che ha lo iodio di funzionare da trivalente, per cui il prodotto, che in tali condizioni si origina, deve ritenersi essere il ioduro di una base iodonica avente un nucleo eterociclico costituito da quattro atomi di carbonio e uno di iodio trivalente (<sup>1</sup>).

Data la facilità con cui lo iodio tende a costituire nuclei eterociclici pentatomici, noi ci siamo proposti di applicare la stessa reazione a derivati del difenilmetano, i quali, per analogia, avrebbero dovuto dar origine a prodotti ciclici aventi lo iodio in un nucleo di sei termini.

Già abbiamo accennato in una Nota precedente (<sup>2</sup>) quale era la via che ci proponemmo di seguire. Le ultime esperienze confermarono quanto già osservammo allora; nelle ripetute ricerche fatte non ottenemmo prove convincenti di formazione di basi iodoniche quando si scompone con ioduro potassico il composto tetrazoico derivante dall'*o-o'*-diammino-*p-p'*-diclorodifenilmetano:



Una sola volta, operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano



riuscimmo ad isolare pochi centigrammi di una polvere gialliccia, fondente a 220-225°, la quale dava in modo non dubbio le reazioni proprie delle basi iodoniche.

La scarsità del prodotto non ci permise di stabilire la natura vera della sostanza, e solo può lasciarci qualche speranza in un risultato più fortunato di nuovi tentativi. La maggiore difficoltà, che si incontra nell'operare con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano, è quella già accennata

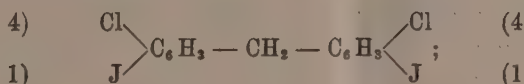
(<sup>1</sup>) Da qualche tempo ho intrapreso delle ricerche sull'andamento della reazione di Sandmeyer nella serie dei derivati *o-o'*-diamminici del difenile: sfortunatamente, esse, per vari contrattamenti, non poterono ancora essere condotte a termine. Recentemente Dobbie, Fox e Gauge (Journ. Chem. Soc. London, 1911, 1615) hanno preparato l'*o-o'*-dibromodifenile e l'*o-o'*-diclorodifenile partendo dall'*o-o'*-diamminodifenile. I risultati ottenuti da questi autori, e specialmente la constatazione della formazione di fenazone, concordano perfettamente con alcuni miei risultati, i quali fin dal 1910 sono raccolti nella tesi di laurea del dott. Braccio e che poi vennero di nuovo presi in esame nella tesi del dott. Treche nel 1911. Avrò modo di ritornare su questo argomento, quando saranno finite le ricerche in proposito. L. MASCARELLI.

(<sup>2</sup>) Rendic. R. Acc. Lincei, 19, II, 338 (1910).

nella Nota precedente (loc. cit.), cioè la tendenza del suo derivato tetrazoico a passare, per scomposizione, a derivato ossidrilato.

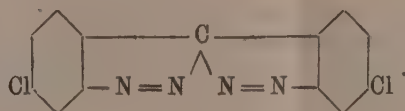
Sebbene i tentativi ulteriori da noi fatti coll'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano abbiano avuto esito negativo per quanto riguarda la formazione di composti ciclici contenenti lo iodio plurivalente in un nucleo di sei atomi, tuttavia non ci pare privo di interesse riassumere i risultati avuti, anche per mettere in evidenza le reazioni secondarie che avvengono, le quali, se non sono forse la causa diretta dell'insuccesso, a determinar questo certo contribuiscono.

Quando si sottopone l'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano alla azione dell'acido nitroso, se ne ottiene con facilità il derivato tetrazoico; questo poi, a contatto con ioduro potassico, reagisce e forma in prevalenza l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano:



contemporaneamente però si origina in quantità non trascurabile una sostanza praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi, la quale, dopo purificazione da molto alcool bollente, si presenta in scagliette di color giallo oro, brillanti, scomponentisi a 260-265°. L'analisi elementare diede valori corrispondenti alla formula  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ .

Le condizioni in cui tale sostanza prende origine, e il suo contegno, ci fanno attribuire ad essa la costituzione:



Difatti Duval <sup>(1)</sup>, facendo agire l'acido nitroso (da nitrito alcalino e un acido) su derivati del difenilmetano contenenti due gruppi amminici in posizione *orto*, potè ottenere ultimamente composti aventi proprietà simili a questa sostanza, ai quali egli attribuisce la costituzione sopra accennata e che egli chiama derivati endobisazoici.

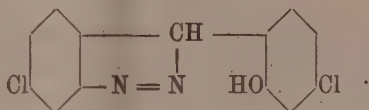
Sono caratteristici di questi prodotti non solo la stabilità e la poca solubilità, ma anche il fatto che, per azione dell'acido solforico, uno solo dei nuclei azotati si apre, e si origina il derivato *o*-ossiendoozoico relativo <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Bull., (4), 7, 852.

<sup>(2)</sup> Duval, Bull., (4), 7, 915.

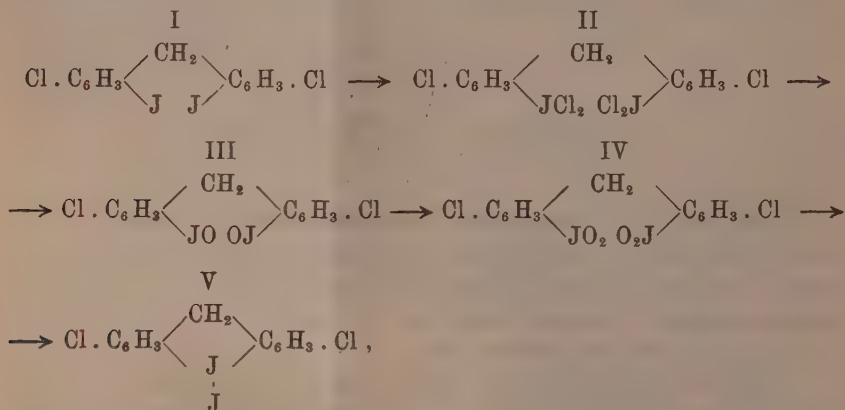


Il nostro prodotto, fondente a 260-265° (*p-p'*-dicloroendobisazodifenilmetano), ci fornì per tale trattamento un derivato dal p. f. 249-252°, solubile facilmente in alcali, contenente ancora azoto, e che col cloruro ferrico si colora in verde; analoga reazione colorata è data anche dai prodotti ottenuti da Duval. La scarsità di tale sostanza non ci permise di sottoporla alla analisi, ma noi non abbiamo dubbio che esso debba (per analogia con quanto ritiene Duval) considerarsi come *o*-ossi-endoazo-*p-p'*-diclorodifenilmetano a cui spetta la costituzione:



Non è forse improbabile che la formazione di composti endobisazoici in tale reazione possa disturbare la chiusura dell'anello mediante lo iodio. Questa interpretazione sarebbe anche in accordo col risultato che noi avemmo operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano a cui abbiamo accennato più sopra. Mentre noi ottenemmo da questo prodotto qualche indizio relativo alla formazione della base iodonica, Duval non ebbe il corrispondente derivato endobisazoico; sembra infatti che la formazione di tali derivati richieda la presenza di un gruppo negativo in posizione *para*.

Siccome le prove fatte in questo senso non ci condussero ai risultati che speravamo, noi provammo a cambiare strada, e tentammo una via più lunga per giungere alla chiusura dell'anello, e precisamente quella indicata dallo schema:



la quale avrebbe potuto essere accorciata parecchio, se si fosse verificato anche qui quanto già venne dimostrato da uno di noi <sup>(1)</sup> a proposito di pas-

(<sup>1</sup>) Rend. R. Acc. Lincei, 16, II, 562 (1907), e Gazz. Ch. It., 38, II, 619 (1908).

saggi analoghi compiuti nella serie del difenile. Senonchè, anche qui ci incontrammo in difficoltà, che non potemmo superare. Mentre ci fu cosa assai facile ottenere il tetracloruro dell'*o-o'*-diiodoso-*p-p'*-diclorodifenilmetano (II) applicando il solito metodo di Willgerodt, non ci fu più possibile trasformarlo successivamente in derivato iodoso (III) e iodilico (IV).

Il composto (II) si mostra così stabile, che non reagisce più colla soluzione di idrato potassico per dare il iodoso composto. Per azione prolungata della potassa e dell'ipoclorito di sodio, si riottiene l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-diclorodifenilmetano, e così per azione dell'ossido d'argento umido. Il metodo Ortoleva <sup>(1)</sup>, che in alcuni casi permette di passare direttamente dai iodio-derivati ai derivati-iodilici, si mostrò inefficace, come pure si mostrò inefficace l'ossidazione del composto (I) a composto iodilico col liquido di Caro, altre volte impiegato con buon successo da Bamberger e Hill <sup>(2)</sup>.

È questo (II) un tetracloruro che deve aggiungersi a quei pochissimi esempli di bicloruri descritti da Willgerodt, che non sono capaci di trasformarsi normalmente.

Per tal modo ci rimase chiusa la via ad ogni ulteriore indagine.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Derivato endobisazoico del p-p'-diclorodifenilmetano:*



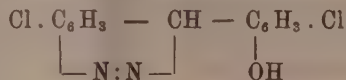
Esso si forma quando si scompone con ioduro di potassio il derivato tetrazoico dell'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano. In questa scomposizione si separa tosto una massa giallo-bruna, inquinata di iodio. Si trattò il prodotto della reazione con anidride solforosa, agitando e scaldando a bagnomaria, finchè la parte solida si trasformò in polvere gialla-ranciata: questa, raccolta su filtro e seccata, venne estratta con etere, il quale scioglie l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano, mentre lascia indisciolta una polvere gialla, che senza ulteriore purificazione, fonde scomponendosi a 230° circa. Questa polvere è praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi; a caldo si scioglie in piccola quantità nell'etere, da cui si separa per raffreddamento in polvere amorfa. Venne cristallizzata da molto alcool bollente; così si ebbero pagliette giallo-vivo a riflessi d'oro. Queste anneriscono a 260° circa e si rigonfiano, scomponendosi, a 265°. L'analisi ha dato risultati

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

<sup>(2)</sup> Bull., 33, 533 (1900).

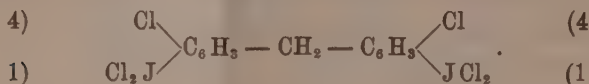
corrispondenti alla formula  $C_{13}H_8N_4Cl_2$  (Calcolato per 100: C 53,99 ; H 2,09 ; N 19,43 ; Cl 24,53; Trovato: C 54,28 ; H 2,65 ; N 19,26 ; Cl 24,67).

*o-Ossi-endoazo-p-p'-dicloro-difenilmetano:*



Si ottiene dal precedente composto per azione dell'acido solforico, secondo le indicazioni di Duval <sup>(1)</sup>. Versando in acqua il prodotto della reazione, si separa una massa fioccosa, leggera, giallastra, che si purifica cristallizzandola dalla piridina acquosa. Cristalli che si scompongono a 249-252°: solubili in alcool, etere, piridina e negli idrati alcalini; dalle soluzioni alcaline la sostanza è riprecipitabile per acidificazione. La soluzione alcoolica, trattata con cloruro ferrico, si colora in verde intenso. La scarsità di prodotto non ci permise di farne l'analisi: potemmo però verificare che esso conteneva alogeni ed azoto.

*Tetracloruro dell'o-o'-diiodoso-p-p'-dicloro-difenilmetano:*



Si ha subito in bei cristalli gialli, facendo passare una corrente di cloro nella soluzione cloroformica dell'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano, tenuto a 0°. I cristalli, dopo essere stati seccati all'aria, fondono a 102° circa, svolgendo cloro. La determinazione del cloro attivo, fatta titolando il iodio che vien messo in libertà dal ioduro potassico, diede: Calcolato per cento:  $C_{13}H_8Cl_2(JCl_2)_2$ : Cl 22,58. Trovato 22,42; 22,70.

A temperatura ordinaria ed all'aria esso è assai stabile: non è capace di trasformarsi in derivato iodoso e iodilico a contatto coi soliti reattivi, che producono tale trasformazione. Infatti esso venne dibattuto per due giorni con soluzione diluita di potassa, come pure venne triturato in mortaio con soluzione di ipoclorito sodico <sup>(2)</sup>, oppure con soluzione di carbonato e idrato sodico <sup>(3)</sup>: in tutti questi casi esso rimane in buona parte inalterato, e la parte che reagisce rigenera l'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano. Si cercò allora di ottenerne il derivato o-o'-diiodilico, seguendo le indicazioni di Or-

<sup>(1)</sup> Bull. (4), 7, 918 (1910).

<sup>(2)</sup> Willgerodt, Ber. 27, 2333 (1894).

<sup>(3)</sup> Willgerodt e Kock, Ber. 41, 2078 (1908).

toleva <sup>(1)</sup>, cioè facendo passare una lenta corrente di cloro attraverso ad una soluzione piridica-acquosa dell'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano; si provò anche ad ossidare direttamente l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano col liquido di Caro, sperando di ottenerne il derivato iodilico, nell'istesso modo che Bamberger e Hill <sup>(2)</sup> avevano ossidato per tale via il iodiobenzolo a iodilbenzolo; ma in tutte queste prove avemmo risultati negativi.

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

<sup>(2)</sup> Ber. 33, 583 (1900).

E. M.



OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 7 gennaio 1912.*

- ANUARIO Estadístico de la República Oriental del Uruguay. Tomo II, Parte 1<sup>a</sup>. 1907-908. Montevideo, 1911. 4°.
- ATLAS de Finlande, 1910. (Société de Géographie de Finlande). Helsingfors, 1910. Fol.
- BERLESE A. — *Acarorum Species novae quindecim*. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- BERLESE A. — Brevi comunicazioni. (Estr. dal « Redia ». vol. VII). Firenze, 1911, 8°.
- BERLESE A. — Come progredisce la *Prospaltella Berlesei* in Italia. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- BIGNAMI A. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Band XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- CAVASINI A. — Sulla frequenza delle repliche nel terremoto ligure del 23 febbraio 1887. (Estr. dal « Boll. della Soc. Sismol. italiana », vol. XV). Modena, 1911. 8°.
- DEL CORRAL J. T. — Nuevos métodos para resolver ecuaciones numéricas. Madrid, 1912. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Brevi comunicazioni. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Note afidologiche: intorno a due generi di Afididi americani. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- DESLANDRES H. — Annales de l'Observatoire d'Astronomie physique de Paris, T. IV. Paris, 1910. 4°.
- DE TONI G. B. — Frammenti Vinciani, Parte quinta. Modena, 1911. 8°.
- DUHN (von) F. — Ein Rückblick auf die Gräberforschung. Heidelberg, 1911, 4°.
- DUPARC L. — Contribution à la connaissance des minéraux des pegmatites. (Deuxième Note). (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Mineral. », t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.
- DUPARC L. — Le Platine et les gîtes platinifères de l'Oural. (Extr. des « Archives des sciences physiques et naturelles », t. XXXI). Genève, 1911. 8°.
- DUPARC L. — XXV. Notiz über die chemische Zusammensetzung einiger Platinminerale aus dem Ural. (Sonderabd. aus « Tschermaks Mineral. und petrogr. Mitteil. », XXIX Band). Wien, 1910. 8°.
- DUPARC L. — Sur la composition chimique et l'uniformité pétrographique des roches qui accompagnent la dunite dans les gisements platinifères. (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie », t. XXXIII). Paris, 1910. 8°.
- DUPARC L. — Sur les serpentines du Kribet-Salatim (Oural du Nord). Paris, 1911. 4°.
- DUPARC L. — Sur l'issite, une nouvelle roche filonienne dans la dunite. Paris, 1910. 4°.
- EDER J. M. — Atlas typischer Spektren (testo e tavole). (Kaiserl. Akademie d. Wissenschaft). Wien, 1911. 4°.
- FUCINI A. — Alcune interessanti ammoniti di Pioraco nell'Appennino centrale. Catania, 1911. 8°.
- FUCINI A. — Fossili nuovi o interessanti

- del Batoniano del Sarcidano di Laconi in Sardegna. Pisa, 1911. 8°.
- FUCINI A. — Verrucano e pseudoverrucano in Toscana. (« Atti d. Soc. Tosc. di Sc. Nat. », vol. XX). Pisa, 1911. 8°.
- GLATZEL B. — Handbuch der Phototelegraphie und Telautographie. Leipzig, 1911. 8°.
- GRANDORI R. — Contributo alla Embriologia e alla Biologia dell'*Apanteles glomeratus* (L.) Reinh., imenottero parassita del bruco di *Pieris Brassicae* L. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- HOLTZ H. C. — XXV. Notiz über die chemische Zusammensetzung einiger Platinerze aus dem Ural. (Abd. aus « Tschermaks Mineral. und petrogr. Mitteil. », XXIX Band). Wien, 1910. 8°.
- KORN A. — Handbuch der Phototelegraphie und Telautographie. Leipzig, 1911. 8°.
- LONGO B. — Su la nespola senza noccioli. (Estr. dal « Bull. d. Soc. bot. it. », 1911). Firenze, 1911. Foglietto.
- LONGO B. — Sul *Ficus carica*. (« Annali di Botanica, vol. ». IX). Voghera, 1911. 8°.
- LUSTIG A. — Importante atto di profilassi pubblica della tubercolosi nel Granducato di Toscana (1754). Pisa, 1911. 4°.
- MARCHIAFAVA E. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Bd. XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- NAZARI A. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Band XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- ONORANZE centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro, 24 settembre 1911. (R. Accademia delle Scienze di Torino). Torino, 1911. 4°.
- PAMPANINI R. — Per la protezione della Flora italiana. Relaz. presentata alla Riunione gener. d. Soc. bot. ital. in Roma (12-16 ottobre 1911). Firenze, 1911. 8°.
- PAMPHIL P. — Sur la composition chimique et l'uniformité pétrographique des roches qui accompagnent la dunite dans les gisements platinifères. (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie », t. XXXIII). Paris, 1911. 8°.
- PAMPHIL G. — Sur l'*issite*, une nouvelle roche filonienne dans la dunite. Paris, 1911. 4°.
- PASCAL E. — Di un nuovo integrafo per quadrature ed equazioni differenziali. (Integrafo polare). (Estr. dal « Rend. d. R. Acc. d. Sc. fis. e mat. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.
- PINCHERLE S. — Appunti di calcolo funzionale. Memoria prima. (Estr. dalle « Memorie d. R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna », Sc. fis., S. VI. T. VIII, 1910-11). Bologna, 1911. 4°.
- RAMBAUT A. — Results of Meteorological Observations made at the Radcliffe Observatory, Oxford, in the six Years 1900-1905. Oxford, 1911. 8°.
- ROSÉN P. G. — Meridiangradmätning vid sveriges västra Kust. Upsala, 1911. 4°.
- SABOT R. — Contribution à la connaissance des minéraux des pegmatites. (Deuxième Note). (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Mineral. », t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.
- SILVESTRI F. — Nuove Termiti della Tunisia. (Estr. dal « Boll. del Laboratorio di Zoologia gener. e agraria » della R. Scuola Super. di Portici, vol. VI). Portici, 1911. 8°.
- TARAMELLI T. — Quelques observations sur les changements du climat post-glaciaire en Italie. (Extr. des « Post-glaciaire Klimaveränderungen ». Stockholm, 1910).
- TEDESCHI CORRÊA NEVES G. — As experiencias aerostáticas de Bartholomeu Lourenço de Gusmão. (Separata do « Boletim do Aeroclub de Portugal »). Lisboa, 1911. 8°.
- UGOLINI R. — I terreni di Rosignano e Castiglioncello. Studi e ricerche di Geologia agraria. Pisa, 1910. 8°.
- UGOLINI R. — Joyaite pirossenica di San Vincenzo di Capo Verde. Pisa, 1911. 4°.

UGOLINI R. — Kinzigite di Monteleone  
Calabro. (Estr. dagli « Atti della Soc.  
Tosc. di Sc. Natur. », vol. XXVII).  
Pisa, 1911. 8°.

VALENTI E. — Atlas typischer Spektren  
(testo e tavole). Wien, 1911. 4°.

WUNDER M. — Contribution à la connais-

sance des minéraux des pegmatites  
(Deuxième Note). (Extr. du « Bullet.  
de la Soc. franç. de Minéralogie »,  
t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.

WUNDER M. — Sur les serpentines du  
Krebet-Salatim (Oural du Nord). Paris,  
1911. 4°.